ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

82. BAND, 6. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 55 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. DEZEMBER 1951)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1951

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
FEB 26 '52

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
17. u. 31. I., 14. u. 28. II., 13. u. 27. III., 24. IV., 8. V., 5. u. 19. VI. 1952

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

82. Band / 6. Heft

Seite

Nowotny, H., A. Stempfl und **H. Bittner.** Zur Kenntnis des Systems Palladium—Kadmium 949

Hayek, E., F. Müllner und **K. Koller.** Zur Kenntnis des Hydroxylapatits 959

Drahowzal, F. und **D. Klamann.** Zur Kenntnis der Sulfosäureester. V 970

Bittner, H. Über eine Verbesserung an der Pendelwaage von Weiß-Foëx 978

Horváth, K. † Über Cumaranone. II. Mitt. 982

Prey, V. und **H. Berbalk.** Zur Kenntnis des o-Oxyphenylacetylens. II. Mitt. 990

Riemschneider, R. x-Arylsulfonsäure-[β,β,β-trichlor-α-(x-aryl)]-äthylester. I. Mitt. 1008

Gagliardi, E. und **W. Pilz.** Über die maßanalytische Bestimmung von Molybdän 1012

Prey, V., E. Waldmann und **F. Ludwig.** Eine Methode zur Schnellbestimmung von Methylglyoxal 1022

Abel, E. Zur Theorie der Halogenatbildung 1028

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zur Kenntnis des Systems Palladium—Kadmium.

Von

H. Nowotny, A. Stempfl und **H. Bittner.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1951.)

Über dieses System liegen nur wenige Arbeiten vor[1], die sich ausschließlich mit der Cd-reichen Seite beschäftigen. Vor allem wurde die *Hume-Rothery*-γ-Phase (Pd_5Cd_{21}) untersucht und erst vor kurzem wurden magnetische Messungen in diesem Bereich durchgeführt[2].

Wir studierten das System thermisch, röntgenographisch, mikrographisch und magnetisch.

Die Herstellung der Legierungen bereitet wegen des niedrigen Siedepunktes von Kadmium beträchtliche Schwierigkeiten. Nur bis ungefähr 30 At.-% Pd konnten Proben im offenen Tiegel unter Schutzsalz erschmolzen werden. Als solches bewährte sich ein eutektisches Gemisch von Kalziumchlorid und Natriumchlorid. Legierungen über 30 At.-% Pd wurden im Kohlerohrofen unter 150 bis 190 Atm. Stickstoffdruck hergestellt[3]. Jede Probe, im Gewicht von etwa 10 g, wurde zweimal geschmolzen, um eine gute Durchmischung zu erzielen.

Da sowohl beim Legieren im offenen Tiegel wie auch im Druckofen Verluste an Kadmium auftreten, war es notwendig, die Proben zu analysieren. Bei Pd-reichen, unter Stickstoffdruck hergestellten Legierungen konnten die Analysenergebnisse durch Bestimmung der Gewichtsabnahme beim Schmelzen kontrolliert werden. Es ergaben sich dabei Unterschiede, die nur wenige Promille ausmachten.

---

[1] Eine Zusammenfassung darüber findet man in *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, 1949, Legierungen der Platinmetalle Ru, Rh, Pd, S. 583.

[2] *H. Nowotny* und *H. Bittner*, Mh. Chem. **81**, 887 (1950).

[3] *H. Nowotny, E. Bauer* und *A. Stempfl*, Österr. Bau-Ztg., im Druck.

Tabelle 1. Ergebnisse der thermischen Analyse.

Konz. in At.-% Cd	Knickpunkte in ° C	Haltepunkte in ° C
95,2	—	320
92,6	550	320
88,6	600	320
87,4	615	320
85,0	640	—
83,3	650	—
78,9	664	—
75,0	661	—
71,0	660	—

Thermische Analyse im Bereiche von 70 bis 100 At.-% Cd.

Die Effekte der Primärausscheidung sind so gering, daß man bei der üblichen Thermoanalyse kaum Knickpunkte wahrnehmen konnte. Daher wurde diese mittels eines Pt/Pt-Ir Differential-Thermoelementes durchgeführt. Die so gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Glühung der Proben erfolgte in einem an anderer Stelle beschriebenen Glührohr[3] bei 30 bis 50 Atm. Stickstoffdruck. Die Temperatur lag je nach dem Palladiumgehalt der Legierungen bei:

750 und 550° C (bzw. 400° C) 45 bis 100 At.-% Palladium,
650 „ 400° C 30 „ 55 „ „ ,
400 „ 300° C 0 „ 30 „ „ .

Röntgenanalyse.

Für die röntgenographische Untersuchung wurden aus den geglühten Proben durch Feilen bzw. Zerreiben Pulver erzeugt und diese dann bei den ihnen entsprechenden Glühtemperaturen rekristallisiert. Diese Wärmebehandlung beseitigt die Störung des Gitters an der Oberfläche der Kristalle. Es konnten dadurch in den meisten Fällen sehr gute Diagramme erhalten werden, während nicht rekristallisierte Pulver ausnahmslos diffuse Linien lieferten.

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben die Existenz mehrerer intermediärer Phasen, deren Cd-reichste die bekannte γ-Phase ist. Auf der Palladiumseite fanden wir ferner einen ausgedehnten homogenen Bereich (α). Darauf folgt eine δ-Phase im Gebiete von etwa 34 bis 49 At.-% Cd, die über den ganzen Temperaturbereich stabil ist; sodann eine β-Phase zwischen etwa 55 und 64 At.-% Cd, die oberhalb 325° C besteht. Außerdem liegen Anzeichen für die Existenz einer Phase zwischen β und δ bei höherer Temperatur, sowie einer γ-ähnlichen Phase bei etwa 75 At.-% Cd vor.

Die α-Phase. Der mikrographische Befund der Proben deutet auf eine weitgehende temperaturunabhängige Löslichkeit von Kadmium in Palladium hin und ihre röntgenographische Bestimmung führt für folgende Temperaturen: 400, 550 und 750° C stets auf 26,0 At.-% Cd. Bei 1000° C findet man nach dieser Methode 27,5 At.-% Cd. Der Gang der Gitter-

konstanten des Palladium-Mischkristalls in Abhängigkeit vom Kadmiumgehalt geht aus Abb. 1 hervor. Die Bestimmung erfolgte aus dem (422)-Dublett. Die Gitteraufweitung ist streng additiv, wenn man als Cd[12]-Radius 1,46 (kürzester halber Abstand im Kadmiummetall) an Stelle des üblichen Wertes 1,52 Å einsetzt. Das Aussehen sowie das mechanische Verhalten der Legierungen ist dem des reinen Palladiums recht ähnlich.

Ein schmales heterogenes Feld ($\alpha + \delta$) trennt den Palladium-Mischkristall von der δ-Phase.

Die δ-Phase (PdCd). Diese Kristallart, deren Struktur bereits früher angegeben wurde[4], stellt quasi eine Fortsetzung des Palladium-Mischkristalls dar; sie unterscheidet sich vom Mischkristall lediglich durch die Ordnung bei 50 At.-%. Im Gegensatz zu dem bekannten Beispiel eines Ordnungs-Unordnungsvorganges: $AuCu_{geord.}$–$AuCu_{ungeord.}$ dürfte bei PdCd der ungeordnete Zustand bereits in das Gebiet der Schmelze fallen.

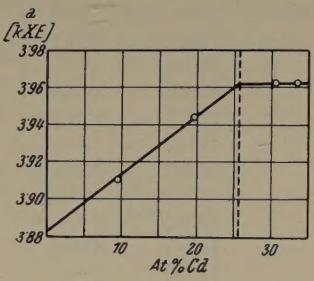


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten im α-Mischkristallbereich. (Proben bei 750° C geglüht.)

Die Auswertung eines Diagramms der δ-Phase mit 49,0 At.-% Cd geht aus der Tabelle 2 hervor.

Als Gitterkonstanten errechnet man daraus: $a = 4{,}27_7$, $c = 3{,}61_5$ $kX \cdot E$ und $c/a = 0845$. Diese Werte sind recht genau, da sie an rekristallisierten Legierungen ermittelt wurden, während die seinerzeitigen[4] für nicht wärmebehandelte Proben gelten.

Die Intensitätsberechnung stimmt vollkommen mit der Annahme des L 1_0-Typs überein, obwohl man wegen des gleichen Streuvermögens die Ordnung nicht nachweisen kann. Diese ist aber nicht nur wegen der Analogie mit PdZn, PtZn und PtCd mehr als wahrscheinlich, sondern kann aus der Tetragonalität zwingend gefolgert werden. Als bemerkenswert kann der relativ breite Bereich bis gegen die Zusammensetzung Pd_3Cd_2 erwähnt werden, wo die Ordnung zwangläufig geringer wird. Trotzdem nimmt das Achsenverhältnis c/a nach der Palladiumseite hin weiter ab (Abb. 2). Legierungen im Gebiete der δ-Phase besitzen ebenfalls eine dem Palladium ähnliche Farbe, sind aber hart und spröde.

Bei höherer Temperatur (etwa über 350° C) folgt mit zunehmendem Kadmiumgehalt eine offenbar metastabile Phase, deren Röntgenogramm bis jetzt noch nicht eindeutig identifiziert werden konnte, aber dem δ verwandt zu sein scheint und daher mit δ' bezeichnet sein soll. Die Pulveraufnahme ist linienreicher als die der δ-Phase und hat auch manche Ähnlichkeit mit derjenigen der *Hume-Rothery*-γ-Phase.

---

[4] *H. Nowotny, E. Bauer* und *A. Stempfl*, Mh. Chem. **81**, 1164 (1950).

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme mit Intensitätsberechnung für PdCd; Cu—K-Strahlung.

Index	$10 \cdot \sin^2\Theta$	$10 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	Intensität beob.	berechnet
(001)	—	45,2	—	0,0
(110)	—	64,6	—	0,0
β (111)	88,9	89,2	mittelstark	—
(111)	110,3	109,8	sehr stark	61,4
(200)	129,1	129,2	stark	24,4
(201)	—	174,4	—	0,0
(002)	180,6	180,8	mittelschwach	7,1
β (220)	209,7	210,8	sehr schwach	—
(112)	—	245,4	—	0,0
(220)	259,1	258,4	mittelschwach	7,9
β (311)	301,4	300,5	schwach	—
(221)	—	303,6	—	0,0
(202)	310,3	310,0	mittelstark	11,1
(310)	—	323,0	—	0,0
β (222)	358,8	358,2	sehr schwach	—
(311)	368,0	368,2	stark	16,7
β (113)	385,8	385,0	sehr schwach	—
(003)	—	406,8	—	0,0
β (400)	423,5	422,0	sehr schwach	—
(222)	439,9	439,2	mittelschwach	6,5
(113)	472,1	471,4	mittelschwach	5,8
(312)	—	503,8	—	0,0
(400)	517,5	516,6	schwach	2,7
(203)	—	536,0	—	0,0
(401)	—	562,0	—	0,0
β (402)	567,9	569,0	sehr schwach	—
(330)	—	581,4	—	0,0
β (313)	595,4	595,0	schwach	—
(331)	626,9	626,6	mittelschwach	4,8
(420)	647,0	646,0	mittelschwach	4,8
(223)	—	665,2	—	0,0
β (422)	675,1	675,0	schwach	—
(421)	—	691,2	—	0,0
(402)	697,8	697,6	mittelschwach	5,0
β (511)	722,3	722,0	sehr schwach	—
(004)		723,2		1,3
(313)	729,3	729,8	mittelstark	10,4
(332)	—	762,2	—	0,0
(114)	—	787,8	—	0,0
β (333)	805,8	806,0	sehr schwach	—
(422)	826,0	826,8	mittelstark	12,6
(510)	—	839,8	—	0,0
(204)	850,5	852,4	mittelschwach, diffus	7,2
(511)	884,1	885,0	stark, diffus	16,1
(403)	—	923,6	—	0,0
β (531)	933,4	934,0	schwach	—

Die β-Phase. Nach höheren Cd-Gehalten zu bildet sich über 325° C die *Hume-Rothery*-β-Phase mit einem merklich ausgedehnten Bereich (Abb. 3). Die Auswertung einer Pulveraufnahme mit 58,8 At.-% Cd ergibt eindeutig eine krz. Struktur mit: $a_w = 3{,}24_7\ k\,X \cdot E$ (siehe Tabelle 3). Für eine Zusammensetzung Pd_2Cd_3 würde die Valenzelektronenkonzentration von etwa $^3/_2$ resultieren, wenn man an Stelle der Nullwertigkeit die plausible Annahme von 0,6 Valenzelektronen für Palladium trifft, ein Wert, der sich für Nickel und Palladium nach der Theorie von *Mott* und *Jones*[5] errechnet, aber auch experimentell aus magnetischen

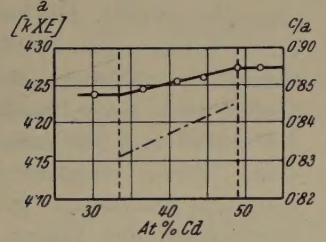


Abb. 2. Verlauf der *a*-Werte und des Verhältnisses *c/a* (– – – –) im Bereich der δ-Phase. (Proben bei 750° C geglüht.)

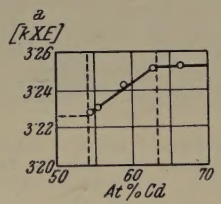


Abb. 3. Verlauf der *a*-Werte im Bereich der β-Phase. (Proben bei 650° C geglüht.)

Messungen[6] bestätigt wird. Eine interessante Beobachtung macht man bei dem Zerfall der β-Kristallart. Bei diesem stellt man einmal im Gefüge sichtbare, sehr feindisperse Ausscheidungen fest; zum anderen zeichnet sich das Pulverdiagramm dadurch aus, daß fast alle Reflexe bis auf die (222)-Linie verbreitert sind. Derartige Erscheinungen werden gelegentlich bei Ordnungen über größere Entfernungen[7] oder bei fehlgeordneten Strukturen angetroffen[8]. Die Legierungen der β-Phase fallen vor allem durch ihre gelbe Farbe auf und sind merklich weicher als jene, die hauptsächlich die δ-Phase enthalten.

Einwandfrei steht bei hohen Temperaturen das Zweiphasengebiet $\beta + \gamma_1$ (γ-ähnliche Kristallart) fest, während bei 400° C bereits neben β eine weitere γ-ähnliche Phase, bzw. unter 325° C neben δ diese γ-ähnliche Kristallart, mit γ' bezeichnet, auftritt. Die Gefügebilder, die γ_1 enthalten, sind typisch infolge des Auftretens von Mikrorissen, die durch innere Spannungen hervorgerufen werden und welche ihrerseits offenbar durch

---

[5] *N. F. Mott* und *H. Jones*, The Theory and Properties of Metals and Alloys. Oxford: Clarendon Press. 1936.

[6] Vgl. etwa *W. Klemm*, Magnetochemie. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1936.

[7] Vgl. etwa *H. Lipson*, Nature (London) **157**, 124 (1946).

[8] *H. Jagodzinski*, Acta Cryst. **2**, 201 (1949).

teilweises Ausdampfen des Kadmiums entstehen (Abb. 4). Eine Probe mit 75,0 At.-% Cd ist heterogen und zeigt neben der charakteristischen γ_1-Phase noch die dazu verwandte γ'-Phase. Eine nähere Aufklärung dieser γ'-Phase wurde aber nicht vorgenommen.

Abb. 4. Gefügebild aus dem heterogenen Feld $\beta + \gamma_1$. 66,5 At.-% Cd. (400fache Vergrößerung.)

Die γ-Phasen. Die eigentliche (einfache) γ-Phase liegt bei ungefähr 82 At.-% Cd. Die Linienmuster von γ und γ_1 sind in Abb. 5 einander gegenübergestellt. Die beiden unterscheiden sich charakteristisch im Abstand zweier Linien, die in der γ-Phase mit $\Sigma h^2 = 146$ und 150 indiziert sind. Ferner ergeben sich merkliche Differenzen in den Intensitäten der Linien, die bei der einfachen γ-Phase bei $\Sigma h^2 = 46$, 128 und 162 liegen. Im übrigen deutet eine rohe Indizierung des γ_1-Diagramms auf das Bestehen zahlreicher Reflexe mit ungerader Indexsumme hin, wie überhaupt diese Phase eine geringere Symmetrie als γ aufweisen dürfte. Die Gitterkonstanten betragen für γ_1 (78,0 At.-% Cd): $a = 9{,}91_5$ und für γ (82,5 At.-% Cd): $a = 9{,}94_0\, k\, X \cdot E$.

Die γ-Phase läßt sich einwandfrei mit einer kubisch-raumzentrierten Translationszelle indizieren und entspricht weitgehend der üblichen *Hume-Rothery*-γ-Phase, obwohl ihre Zusammensetzung gegenüber Pd_5Cd_{21} nach der Kadmiumseite hin abweicht. Mit Rücksicht auf die bereits bei der β-Phase diskutierten Verhältnisse über die Valenzelektronenkonzentration wäre jedoch die Zusammensetzung Pd_3Cd_{14} gemäß einer V. E. K. = 21/13 durchaus plausibel. Es hat sich gezeigt, daß mehrere γ-artige Phasen eine gegenüber der einfachen γ-Zelle verdoppelte Kantenlänge besitzen. Bei der vorliegenden γ-Phase kann es sich möglicherweise um eine derartige Struktur handeln. Es ist bemerkenswert, daß im eng benachbarten System Ni—Zn ebenfalls neben der gewöhnlichen Phase noch eine γ_1-Phase vorhanden ist, die sich aus γ bildet. Übereinstimmend liegen beide komplizierter aufgebauten Strukturen auf der Seite des Metalles I. Art.

γ ist ferner von γ_1 dadurch zu unterscheiden, daß es nicht die für γ_1 charakteristischen Spannungsrisse zeigt.

Mikrographisch ergibt sich schließlich das heterogene Gebiet γ + Kadmium-Mischkristall als völlig gesichert. Die gleichfalls mikrographisch bestimmte Löslichkeit von Palladium in Kadmium liegt bei

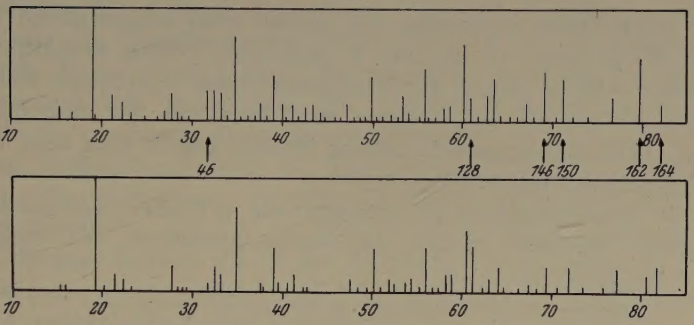


Abb. 5. Linienmuster der γ- und γ_1-Phase. (γ: oberes Diagramm.)

0,35 At.-% in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Wert. (Als Ätzmittel wurde eine Lösung von 6 Teilen konz. Salzsäure und 1 Teil Perhydrol, verdünnt mit der gleichen Menge Alkohol, verwendet.)

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme mit Intensitätsberechnung für die β-Phase (58,8 At.-% Cd). Cu—K-Strahlung.

Index	$10 \cdot \sin^2 \Theta$	$10 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beobachtet	berechnet
(100)	—	56,0	—	0,0
β (110)	90,9	91,2	mittelschwach	—
(110)	112,5	111,9	sehr stark	9,2
(111)	—	167,9	—	0,0
β (200)	184,0	183,0	schwach	—
(200)	224,0	223,8	mittelstark	1,6
β (211)	274,5	273,8	mittelschwach	—
(210)	—	279,7	—	0,0
(211)	336,4	335,7	stark	4,2
β (220)	365,5	365,2	schwach	—
(220)	447,7	447,6	mittelstark	1,0
β (310)	455,6	456,0	schwach	—
(300) / (221)	—	503,5	—	0,0
β (222)	546,2	549,0	sehr schwach	—
(310)	560,1	559,5	mittelstark	1,5
(311)	—	615,5	—	0,0
β (321)	639,5	639,0	schwach	—
(222)	671,0	671,4	mittelschwach	0,5
(320)	—	727,4	—	0,0
(321)	782,5	783,3	stark	3,3
β (330)	821,4	821,0	sehr schwach	—
(400)	895,6	895,2	mittelschwach, diffus	0,6
β (420)	912,6	913,0	sehr schwach	—
(410) / (322)	—	915,1	—	0,0

Die magnetischen Messungen wurden auf einer magnetischen Waage, System *Weiß-Foex*[9], an bei 750° C geglühten Proben ausgeführt. Im Gebiet der α-Phase nimmt der Paramagnetismus vom reinen Palladium an rasch ab und die Legierungen, bestehend aus der anschließenden δ-Phase, sind diamagnetisch. Dieser Befund ergibt sich auch für bei 300° C geglühte Proben.

Stark paramagnetisch ist dagegen die β-Phase. Innerhalb ihres homogenen Bereiches nimmt der Paramagnetismus mit steigendem

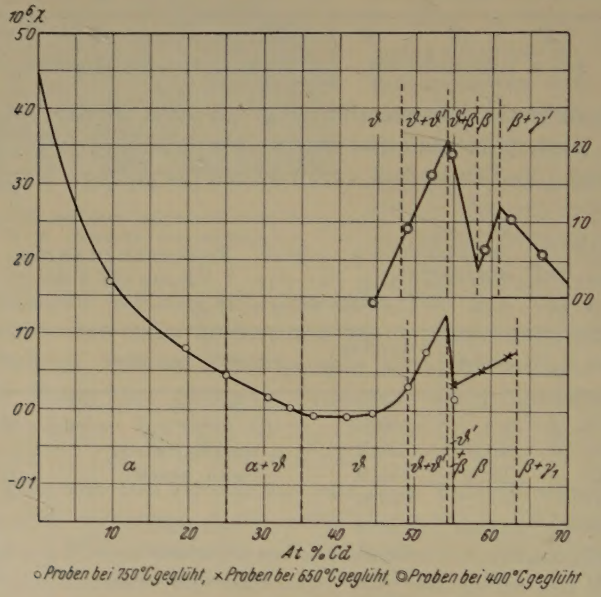


Abb. 6. Ergebnis der magnetischen Messungen in den Bereichen der α-, δ- und β-Phase.

Palladiumgehalt ab. Es wäre nun anzunehmen, daß die Suszeptibilität im anschließenden heterogenen Gebiet $\beta + \delta$ bis zum Diamagnetismus der δ-Phase abnimmt. Dies ist aber nicht der Fall. Bei einer Konzentration von 54 At.-% Cd erreicht der Paramagnetismus einen Betrag, der den Höchstwert im homogenen β-Gebiet beträchtlich übersteigt (Abb. 6). Dies spricht für die Existenz einer weiteren paramagnetischen Phase, für die auch röntgenographische Hinweise bestehen. Diese Erscheinung findet sich sowohl bei Proben, die bei 400° C geglüht wurden, wie auch bei solchen, wo die Wärmebehandlung bei 750° C bzw. 650° C stattfand. Die hier keineswegs vollständig aufgeklärten Verhältnisse bedürfen weiterer Untersuchungen. Es ist recht wahrscheinlich, daß

[9] Über eine verbesserte Konstruktion wird in dieser Zeitschrift noch berichtet werden.

die β-Phase bei tieferer Temperatur, jedoch oberhalb der Zerfallstemperatur eine Ordnungsumwandlung erleidet, die den Paramagnetismus verstärkt. Es sei erinnert, daß dabei ein Gitter vom D 0_3-Typ entstehen könnte, doch läßt sich wegen fast gleichen Streuvermögens von Pd und Cd die eventuelle Ordnung nicht ohne weiteres beobachten. Daß die Zusammensetzung von A_3B etwas abweicht, ist nicht schwerwiegend.

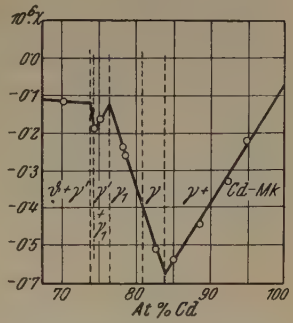


Abb. 7. Ergebnis der magnetischen Messungen im Bereich der γ-Phasen. (Proben bei 300° C geglüht.)

Im Zusammenhang damit ist die Beobachtung interessant, wonach wir in diesem Gebiete neben Paramagnetismus auch diamagnetische Legierungen gefunden haben. Dies hängt offensichtlich vom Reinheitsgrad ab, jedoch nicht in der Weise, daß durch Verunreinigungen unmittelbar paramagnetische Werte vorgetäuscht werden, sondern daß durch die Beimengungen der Paramagnetismus der β-Phase sehr stark beeinflußt wird. Die Wirkung dieser Verunreinigungen, die maximal bis 0,05% gehen, beruht vermutlich auf der Stabilisierung des oben erwähnten Ordnungszustandes.

Für die γ-Phase konnten die schon früher gefundenen Werte bestätigt werden[2]. Auffallend ist, daß im Gebiete $\gamma_1 + \beta$ anschließend an die

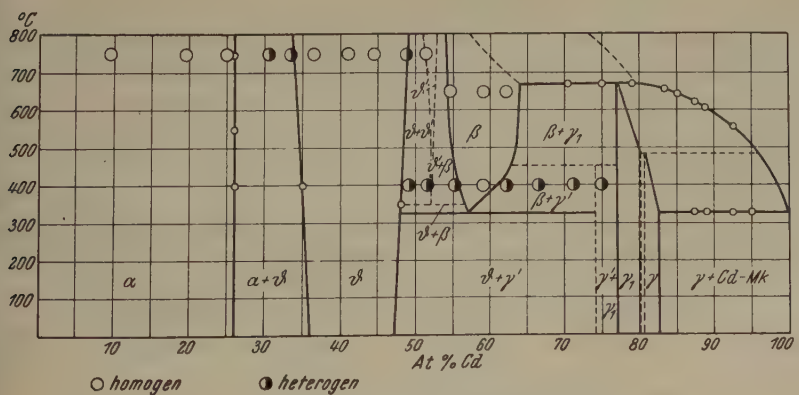


Abb. 8. Zustandsdiagramm Palladium—Kadmium.

γ_1-Phase der Diamagnetismus zunächst erhalten bleibt und erst im Gebiete von ungefähr 70 At.-% Cd ein Sprung zu paramagnetischen Werten erfolgt. Diese Tatsache läßt den Schluß zu, daß sich hier eine weitere diamagnetische Phase befindet (Abb. 7). Auch röntgenographisch

und mikrographisch bestehen zweifelsfreie Hinweise für die Existenz dieser γ'-Phase.

Auf Grund aller durchgeführten Untersuchungen ergibt sich für das System Palladium—Kadmium folgendes, in Abb. 8 wiedergegebenes Zustandsdiagramm.

Diese Darstellung bezieht sich auf Normaldruck, das heißt, daß wir dabei die Gleichgewichtsverhältnisse über dem Siedepunkt des Kadmiums nicht festlegen. Die Berücksichtigung der Dampfphase würde naturgemäß zu einem komplizierteren Diagramm führen. Es wurde daher keine thermische Analyse bei Temperaturen über 750° C ausgeführt. Die Aufstellung eines Diagramms bei hohen Drucken lag nicht in unserer Absicht.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe mikroskopischer, röntgenographischer und magnetischer Untersuchungen konnten die Gleichgewichtsverhältnisse in dem System Palladium—Kadmium weitgehend aufgeklärt werden. Palladium löst bis maximal 26 At.-% Cd bei 750° C. Mit steigendem Kadmiumgehalt konnten folgende intermediäre Phasen festgestellt werden: Eine tetragonale Phase δ mit einem homogenen Bereich von 34 bis 49 At.-% Cd bei 750° C, die im $L\,1_0$-Typ kristallisiert. Bei ungefähr 60 At.-% Cd wurde eine kubisch-raumzentrierte Struktur festgestellt, die unter 325° C in $\gamma' + \delta$ zerfällt. Die schon bekannte *Hume-Rothery*-γ-Phase liegt in dem Bereich von 80 bis 82 At.-% Cd. Außerdem existieren noch zwei weitere γ-ähnliche Strukturen, γ_1 und γ', die sich an der Palladiumseite an γ anschließen. Es liegen Anzeichen dafür vor, daß bei höherer Temperatur zwischen δ und β noch eine δ'-Phase auftritt, die sowohl zur γ- wie auch zur δ-Struktur verwandt zu sein scheint.

Die Gitterkonstanten der kristallographisch eindeutigen Strukturen und ihr Verlauf mit der Konzentration werden angegeben. Die magnetischen Messungen bestätigen den anomalen Diamagnetismus bei der γ-Phase. Die Legierungen der δ-Phase sind schwach diamagnetisch, während die β- und δ'-Phase paramagnetisches Verhalten zeigen.

Zur Kenntnis des Hydroxylapatits.

Von

E. Hayek, F. Müllner und K. Koller.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Seit *Warrington*[1] die Existenz des dem Mineral Apatit isomorphen Hydroxylapatites $Ca_5(PO_4)_3OH$ im System $CaO—P_2O_5—H_2O$ erkannt hat, ist eine große Zahl von Publikationen darüber erschienen[2], entsprechend der Wichtigkeit dieser Verbindung als wesentlicher Bestandteil der Knochen- und Zahnsubstanz und ihrer Bedeutung für den Stoffwechsel der Pflanzen. Ihre besonderen Eigenschaften bringen es aber mit sich, daß trotzdem eine Anzahl wichtiger Daten, besonders in bezug aus Stabilität und Löslichkeit unklar ist und daß noch nicht einmal mikroskopische Abbildungen von Einzelkristallen beschrieben wurden. Darüber hinaus wird bis in die letzte Zeit sogar die Existenz der Verbindung verneint[3] und an Stelle des $^1/_{10}$ basischen Phosphates ein Triphosphat-Dihydrat gesetzt. Andere Autoren glauben die Existenz von stärker basischem Ca_2PO_4OH[4] oder einem schwach sauren $Ca_4H(PO_4)_3$[5] im gleichen System annehmen zu müssen.

Es schien daher von Interesse, die Gleichgewichtsverhältnisse mittels früher erfolgreich angewandter[6] und zum Teil neuer Methoden zu überprüfen, unter besonderer Berücksichtigung der Reindarstellung der Substanz. Unsere Untersuchungen umfassen im wesentlichen Verfolgung

---

[1] *R. Warrington*, J. chem. Soc. London **26**, 983 (1873).

[2] Neuere Literatur z. B. bei *G. Trömel*, Angew. Chem. **61**, 245 (1949).

[3] *G. Chaudron* und *R. Wallaeys*, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **16**, 132 (1949). — *M. Dallemagne*, *H. Brasseur* und *J. Melon*, ibid. **16**, 138 (1949).

[4] *J. Greenwald*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1305 (1944).

[5] *P. W. Arnold*, Trans. Faraday Soc. **46**, 1061 (1950).

[6] *E. Hayek*, Z. anorg. allg. Chem. **216**, 315 (1934); Mh. Chem. **65**, 233 (1935).

der Gleichgewichtseinstellung durch Leitfähigkeits- und pH-Messungen, Analyse der Lösungen und Bodenkörper, sowie röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen. Letztere sind bisher von diesem System noch nicht bekannt geworden.

1. Ausgangssubstanzen und Methodik.

CaO wurde hergestellt durch Glühen von reinstem Calciumoxalat. Als Phosphorsäure wurde ein Präparat von Merck p. A. verwendet. Das Wasser wurde nach den üblichen Methoden der Herstellung von Leitfähigkeitswasser gereinigt. Einwaage und Messungen erfolgten unter möglichstem Ausschluß von CO_2. Als Reaktionsraum wurden ausgedämpfte Glasgefäße benützt und diese mit 100 ml Lösung im Thermostaten bei 40° geschüttelt. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden im Thermostaten mit Tauchelektrode durchgeführt, ebenso die pH-Messungen mittels Glaselektrode.

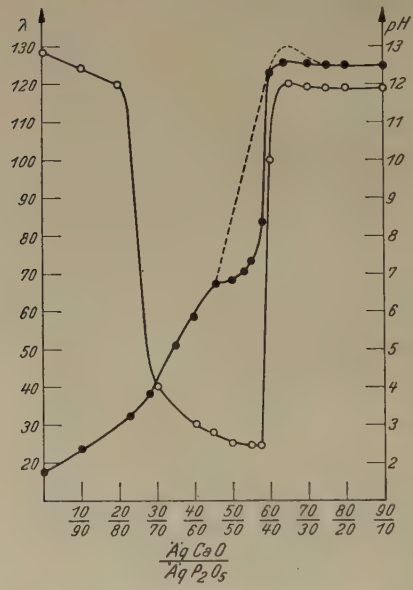


Abb. 1. Leitfähigkeit und pH im System $CaO—P_2O_5—H_2O$
○ Leitfähigkeit
● pH.

Zur Isolierung der Bodenkörper wurden diese abzentrifugiert und mit Aceton gewaschen, schließlich durch Durchsaugen trockener CO_2-freier Luft getrocknet und im Exsikkator ohne Trockenmittel aufbewahrt. Die *Debye-Scherrer*-Diagramme wurden mit Cu—K-Strahlung durchgeführt, die Elektronenmikroskopaufnahmen zum Teil mit einem *Trüb-Täuber*-Gerät und zum anderen Teil mit einem *Siemens*-Apparat. Ein Teil der Röntgen- und Elektronenmikroaufnahmen wurde im anorganischen Institut der Universität Bern hergestellt. Für seine Gastfreundschaft sei auch an dieser Stelle dem Direktor des Institutes, Prof. Dr. *W. Feitknecht*, herzlich gedankt. Die übrigen Elektronenmikrobilder wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie des physikalischen Institutes der Universität Innsbruck durchgeführt, wofür wir dem Institutsvorstand Prof. Dr. *R. Steinmaurer* zu Dank verpflichtet sind.

2. Reihenversuche über Leitfähigkeit und pH.

Nach orientierenden Versuchen wurde eine Meßreihe I angesetzt, welche in bezug auf die Summe der wechselnden Einwaagen von CaO und Phosphorsäure 0,04 Äquivalente pro 100 ccm enthielt. Nach 12 Wochen Schütteln bei 40° war Konstanz der Leitfähigkeit innerhalb weniger als 2% und des pH innerhalb 0,1 Einheit während 2 Wochen

festzustellen. Ein endgültiges Gleichgewicht war damit allerdings nicht erreicht. Die Kurven Abb. 1 geben die Leitfähigkeit in willkürlichen Einheiten und die pH-Werte wieder. Der Punkt, an dem je 0,02 Grammäquivalente, also je 50 Äqu.-% CaO und P_2O_5 im ganzen System enthalten sind, wird im folgenden mit P. 50 bezeichnet und entsprechend die übrigen Punkte nach Äqu.-% CaO. P. 25 entspricht dem Äquivalentverhältnis 1 : 3 des primären Calciumphosphates, P. 40 dem sekundären Salz und P. 52,6 dem Hydroxylapatit mit dem Verhältnis 10 : 9.

Im stärker sauren Gebiet wurden nur wenige Punkte vermessen, so daß keine Einzelheiten gegeben werden können. Grundsätzlich zeigt sich, daß die Leitfähigkeit der reinen Phosphorsäure durch CaO-Zusatz zuerst langsam abnimmt, bei P. 20 erscheint der erste Bodenkörper (hier $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$) und jetzt sinkt die Konzentration der Lösung rasch, weil das zugesetzte Oxyd weiteren Bodenkörper ausfällt. Es zeigt sich, daß die Leitfähigkeit, also auch die Konzentration der Lösung, über das Gebiet des sekundären Phosphates hinaus abnimmt und bei etwa P. 57 ein Minimum erreicht. Im Gebiet von 45 bis 55 Äqu.-% CaO steigt der pH-Wert relativ wenig, dann aber ebenso wie die Leitfähigkeit stark an und wird nach P. 60 stabil auf etwa pH = 12,5, wo $Ca(OH)_2$ als Bodenkörper zusammen mit einem Phosphat auftritt.

Im Gebiet zwischen P. 45 und P. 60 ergab sich im pH-Wert noch nach 3 Wochen Reaktionsdauer keine Richtungsänderung, sondern eine fast gerade Fortsetzung der schräg ansteigenden pH-Kurve (strichlierte Linie in Abb. 1). Hieraus läßt sich die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung ersehen. Messungen nach gleicher Reaktionsdauer ergaben ferner zwischen P. 60 und P. 70 pH-Werte bis 13,0, bei höheren CaO-Gehalten aber stets nur 12,5. Dieser inverse Verlauf der pH-Kurve muß auf Übersättigungserscheinungen zurückgeführt werden. Solche fanden *Wendt* und *Clarke*[7] bei der Titration von Phosphorsäure mit $Ca(OH)_2$ im Gebiet der beginnenden Stabilität des vermeintlichen Triphosphates im umgekehrten Sinn, in dem Zusatz von $Ca(OH)_2$ Erhöhung des Säuregrades bewirkte. Die erhöhte Konzentration des Erdalkalis kann durch Beschleunigung einer verzögerten Umwandlung von noch vorhandenem sekundärem Phosphat in Hydroxylapatit Freiwerden von H-Ionen bewirken. In unserem Falle muß eine Übersättigung an $Ca(OH)_2$ vorliegen, welche erst bei größeren Konzentrationen verschwindet. *Greenwald*[4] glaubt, zur Erklärung dieser Tatsache einen Bodenkörper Ca_2PO_4OH heranziehen zu müssen, für diesen fanden wir jedoch weder röntgenographisch noch elektronenoptisch Anhaltspunkte.

Starke Unterschiede in der Teilchengröße der Bodenkörper zeigen sich bereits an durch die verschiedene Sedimentationsgeschwindigkeit.

---

[7] *G. L. Wendt* und *A. H. Clarke*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 881 (1923).

Diese ist zwischen P. 20 und P. 35 groß, entsprechend dem kristallinen Bodenkörper $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$, sie zeigt ein Minimum bei etwa P. 55, wo auch nach 48 Stdn. noch keine Klärung der Lösung beim Stehen erfolgt. Im alkalischen Gebiet ist sie wieder größer und beträgt bei P. 90 20 Stdn.

Eine Meßreihe II, welche jeweils insgesamt ein Grammäquivalent pro 100 ccm enthielt, unterschied sich im wesentlichen von der Reihe I nur dadurch, daß sich im sauren Gebiet als Bodenkörper auch das primäre Phosphat zeigte.

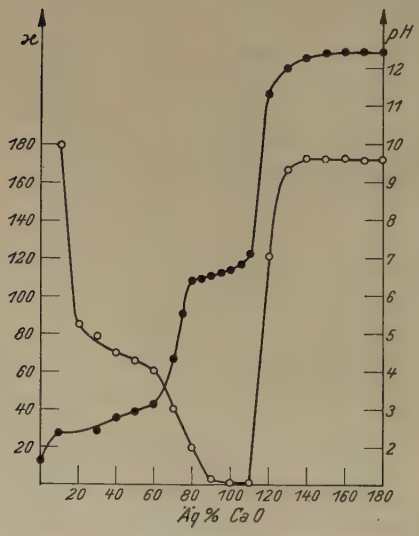


Abb. 2. Leitfähigkeit und pH im System $CaO—P_2O_5—H_2O$
○ Leitfähigkeit
● pH.

Am exaktesten wurde Meßreihe III durchgeführt, in welcher im Gegensatz zu den vorigen Reihen immer die gleiche Menge gleich starker (2 n) Phosphorsäure mit wechselnden Mengen CaO (10 bis 180 Äqu.-%) versetzt wurde. Die Gleichgewichtseinstellung wurde 20 Wochen abgewartet. In Abb. 2 entspricht Punkt 33 der Zusammensetzung $Ca(H_2PO_4)_2$ des ganzen Systems, P. 67 der des $CaHPO_4$ und P. 111 der des Hydroxylapatits. Das Verhältnis P : Ca nimmt also in Abb. 2 zuerst rascher und dann langsamer ab als in Abb. 1. Es gibt aber natürlich grundsätzlich das gleiche Bild mit einem Leitfähigkeitsminimum bzw. einer annähernden Konstanz des pH um das Äquivalentverhältnis 1 : 1. Anderseits liegt Abb. 2 der tatsächlichen Gleichgewichtseinstellung näher, allerdings ist sie auch hier nicht an allen Punkten erreicht. Das ergibt sich daraus, daß das spezifische Leitvermögen einer Lösung mit reinem Hydroxylapatit als Bodenkörper (siehe unten) mit $\varkappa = 3 \cdot 10^{-5}$ um eine Zehnerpotenz tiefer gefunden wurde, als sich bei den Messungen im Gleichgewichtssystem ergab. Wichtig ist an dieser Leitfähigkeitskurve, daß ein scharfer Sprung unmittelbar bei dem der Zusammensetzung des Hydroxylapatites entsprechenden Punkt 111 auftritt, welcher einen deutlichen Hinweis auf die Existenz dieser Verbindung gibt.

3. Röntgendiagramme und Elektronenmikroaufnahmen.

Röntgenaufnahmen[8] der Bodenkörper nach der Pulvermethode aus Meßreihe I ergaben folgendes:

Punkte 20 und 30: scharfe Diagramme, eindeutig dem $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$ zuzuordnen.

Punkte 45, 57,5 und 65: stark diffus verbreiterte Linien, jedoch eindeutig Apatitstruktur, daneben bei P. 45 noch einige Linien von $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$, bei P. 57,5 und P. 65 zunehmende Linien des $Ca(OH)_2$.

Punkt 80: scharfes Diagramm des $Ca(OH)_2$.

Die Elektronenmikroskopaufnahmen[8] zeigten:

Bei P. 20 und P. 30 relativ große Kristalle (bzw. deren Bruchstücke, weil zerkleinert), zum Teil rechtwinklig begrenzt, Größe 1 bis 2 μ ($CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$).

P. 45 dieselben Kristalle zum Teil umhüllt von einer sehr feinteiligen Substanz, Nadeln von meist unter 0,1 μ Länge und 0,01 μ Dicke (Hydroxylapatit).

P. 57,5 hauptsächlich dieselben Nadeln bzw. deren Aggregate, daneben wenig sechsseitige Plättchen ($Ca(OH)_2$).

P. 65 und P. 80 dieselben Formen in anderem Mengenverhältnis.

Durch diese Aufnahmen wird vor allem eindeutig bewiesen, daß als Bodenkörper bei mittlerem pH nur $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$ und eine Phase mit Apatitstruktur auftritt. Ferner wird die schon durch die geringe Sedimentationsgeschwindigkeit angedeutete geringe Teilchengröße exakt festgelegt. Bei diesen geringen Dimensionen spielt natürlich die Adsorption eine wesentliche Rolle für die analytisch gefundene Zusammensetzung. *Trömel* und *Möller*[9] haben berechnet, daß bei einer Teilchengröße von 10^{-6} cm eine monomolekulare Schicht von adsorbiertem PO_4^{---}-Ion am Hydroxylapatit (Hy.ap.) schon ausreicht, um auf die stöchiometrische Zusammensetzung des tertiären Phosphates zu kommen. Sie erhielten daher bei der Fällung durch Zusatz von Ca^{++}-Ion zu Phosphatlösung und folgendem Glühen Triphosphat, während bei umgekehrter Fällung Hy.ap. entstand, welcher bis etwa 1000° stabil ist.

Diese starke Adsorption gibt auch die Möglichkeit der Erklärung der breiten geneigten Leitfähigkeitsminima beider Meßreihen in Verbindung mit der schon von *Rathje*[10] betonten geringen Kristallisationstendenz des Hy.ap. und seiner geringen und nicht sehr stark vom $CaHPO_4$ verschiedenen Löslichkeit. Nach der Phasenregel muß bei Anwesenheit von zwei Bodenkörpern, in wechselndem Verhältnis bei gleicher Temperatur, die Zusammensetzung der Lösung konstant bleiben. In den Leitfähigkeitskurven verläuft das entsprechende Kurvenstück aber nicht horizontal, sondern in schwacher Neigung. Die Gleichgewichtskonzentration wird durch die entsprechend der zunehmenden Menge Hy.ap. zunehmende Adsorption von PO_4^{---}-Ion oder HPO_4^{--}-Ion verfälscht. Stärker tritt dies in Abb. 1 in Erscheinung, wo das Gleichgewicht und die Ausbildung der Hy.ap.-Kristalle noch weniger gut er-

[8] Originale in *F. Müllner*, Dissertation Innsbruck (1949).

[9] *G. Trömel* und *H. Möller*, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 239 (1932).

[10] *W. Rathje*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 546 (1941).

reicht ist. Es bildet sich ferner bei den Fällungen zuerst, auch dort wo Hy.ap. stabil ist, zunächst nur $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$, welches dann langsam zu Hy.ap. hydrolysiert wird. Dies geht auch aus der oben besprochenen Verschiebung der pH-Kurve in Abb. 1 zwischen der 3. und 12. Woche in das stärker sauere Gebiet hervor.

In Abb. 1 ist ferner das Leitfähigkeitsminimum auf der alkalischen Seite stark über das der Zusammensetzung des Hy.ap. entsprechende Gebiet verbreitert. Dies kann durch Adsorption von Ca^{++} und $(OH)^-$ erklärt werden. Letztere spielt in Meßreihe III wegen der besseren Ausbildung der Kristalle keine so große Rolle und führt zu einem schmäleren Minimum. Die Adsorption verfälscht jedenfalls die Gleichgewichtseinstellungen teilweise stark, so daß auf diese Weise sich kein vollkommen eindeutiges Bild über den stabilen Bodenkörper ergibt, da auch starke Adsorption an Triphosphat zu ähnlichen Ergebnissen führen könnte. In diesem Sinne wird auch, wie oben erwähnt, für ein Dihydrat des Triphosphates von einigen Autoren[3] Apatitstruktur gefordert. Eindeutig werden die Verhältnisse erst durch die unten beschriebenen Versuche über Reindarstellung und Löslichkeit.

Es ergaben ferner unsere Röntgen- und Elektronenmikroaufnahmen keinerlei Hinweis auf die Existenz eines $Ca_4H(PO_4)_3$, welches *Warrington*[1] und kürzlich *Arnold*[5] gefunden zu haben glauben. Es scheinen uns die von *Arnold* angeführten Röntgendiagramme im Gegenteil ziemlich eindeutig darauf hinzuweisen, daß es sich um Gemische von $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$ und Hy.ap. handelt. Die Elektronenmikrobilder zeigen keinerlei blättchenartigen Bodenkörper, wie er nach *Arnold* im „Oktocalciumphosphat" vorliegen sollte.

4. Reindarstellung und Löslichkeit.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich, daß der Bodenkörper mit Apatitstruktur im betrachteten System der schwerstlösliche Bodenkörper ist. Eine Hydrolyse dieses Apatits wird also nicht durch Bildung eines schwerer löslichen Reaktionsproduktes begünstigt und kann wegen der relativen Stärke der sich bildenden Säure und Base nur ein geringes Ausmaß erreichen. Es wird also der als Hy.ap. angesprochene Bodenkörper, in Wasser suspendiert, bei jeder Temperatur ein von der Wassermenge unabhängiges Löslichkeitsgleichgewicht ohne Zersetzung erreichen. Diese Tatsache ist zwar gelegentlich vermutet worden, führte aber nur einmal zu allerdings nicht ganz exakten Löslichkeitsversuchen (siehe unten), jedenfalls aber nicht zur einfachen und einwandfreien Reindarstellung des Hy.ap.

Die sehr geringe Wasserlöslichkeit des Hy.ap. ohne Zersetzung vermutet *Basset*[1], aber ohne exakte Angaben. *Schleede*, *Schmidt* und *Kind*[11] sind schon der Meinung, daß alle Calciumphosphate zu Hy.ap. hydroly-

siert werden können. Diese Autoren haben auch durch Kochen von käuflichem Triphosphat in KOH und folgendem Dekantieren mit Wasser röntgenographisch gut kristallisiert erscheinenden Hy.ap. hergestellt, ihn aber unnötig durch adsorbiertes Kalium und Calcium verunreinigt und nicht bis zu mikroskopischen Kristallen gebracht. Hingegen schließt *Klement*[12] daraus, daß beim Schütteln zunehmender Mengen Hy.ap. in gleichen Mengen Wasser die Zusammensetzung zunehmend mehr dem $CaHPO_4$ entspricht, daß von einer eigentlichen Löslichkeit nicht gesprochen werden kann, sondern nur kolloide Verteilung eintritt. Die Beobachtung von *Klement* ist aber entweder auf einen Gehalt des angewandten Hy.ap. an $CaHPO_4$ zurückzuführen, oder nur darauf, daß das aus saurem Medium gefällte Produkt PO_4^{---} oder HPO_4^{--} adsorbiert enthielt. Durch Hydrolyse und langsame Rekristallisation des Hy.ap. wird dieses Ion abgelöst und muß je nach der vorhandenen Oberfläche eine entsprechend verschiedene Löslichkeit vortäuschen. Eine wirkliche Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes kann bei unreinem Ausgangsstoff so nicht erzielt werden.

Wir haben Hy.ap., sowohl aus saurem als auch aus alkalischem Gebiet obiger Gleichgewichtsuntersuchungen, mit großem Überschuß reinsten Wassers wiederholt ausgekocht und erhielten übereinstimmende Endergebnisse für die Löslichkeit. Das Fällungsprodukt aus saurem Gebiet mit Phosphatüberschuß mußte 16mal je 1 Std. (1 Gew.-Teil in 100 Vol. Wasser) gekocht werden, bis Konstanz der Lösung erreicht wurde. Der PO_4^{---}-Gehalt der Lösung sank dabei von anfänglich 8,75 mg P_2O_5/l auf 1,9 mg bei 95°, der Gehalt an CaO stieg von 1,5 mg auf 2,5 mg/l. Die gleichen Endwerte wurden mit Hy.ap. aus dem alkalischen Gebiet erhalten, welcher aber anfangs 3,2 mg P_2O_5 und 18,7 mg CaO in Lösung schickte und schon nach 8maligem Auskochen die Endwerte erreichte. Bei Auskochen größerer Mengen Bodenkörper im gleichen Wasservolumen wurde Konstanz erst nach entsprechend häufigerem Kochen erreicht. Das Verhältnis CaO/P_2O_5 in der Lösung entspricht der theoretischen Zusammensetzung des Hy.ap. 1,33. (Die Löslichkeitsbestimmungen von *Rathje*[13] stimmen mit unseren nur größenordnungsmäßig überein. Exakt sind sie nicht, da das Verhältnis $CaO : P_2O_5$ in Lösung bei höherer Temperatur 95° nicht dem Hy.ap. entspricht, sondern zu viel P_2O_5 ergab: 1,05 : 1 statt 1,33 : 1. Sein Präparat enthielt also sekundäres Phosphat.) Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes bei 18° wurden bis zur Konstanz der Zusammensetzung wie oben ausgekochte Lösungen 24 Stdn. bei dieser Temperatur über dem Bodenkörper stehen gelassen, bevor filtriert und analysiert wurde. Es ergaben

[11] *A. Schleede, W. Schmidt* und *A. Kindt*, Z. Elektrochem. **38**, 633 (1932).
[12] *R. Klement* und *R. Weber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 374 (1941).
[13] *W. Rathje*, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **28**, 129 (1942).

sich dann 1,33 mg PO_4^{---} und 1,00 mg Ca^{++} pro Liter und ein pH-Wert von 7,0. Hieraus errechnet sich das Löslichkeitsprodukt $L = [Ca^{++}]^5 \cdot [PO_4^{---}]^3 \cdot [OH^-]$ zu $2{,}6 \cdot 10^{-45}$. In analoger Weise wurde das Löslichkeitsprodukt bei 40° bestimmt. Aus den Werten 3,08 mg PO_4^{---} und 2,37 mg Ca^{++} pro Liter und dem pH von 7,4 ergibt sich der Wert $L_{40} = 2{,}3 \cdot 10^{-41}$.

Der Bodenkörper dieser Löslichkeitsbestimmungen ist bereits mikroskopisch als nadelförmig kristallin zu erkennen[14]. Eine elektronenmikroskopische Abbildung zeigt Abb. 3. Es scheint sich um eine mehr bandförmige Ausbildung, die in den drei Dimensionen stark verschieden ist, zu handeln, wobei Längen bis 2 μ erreicht wurden. Da die Kristalle im Schwebezustand gebildet sind, also die anscheinend niedere Symmetrie nicht durch Wachstumsbehinderung verursacht sein kann, scheint der Hydroxylapatit nicht wie der Fluorapatit hexagonal zu kristallisieren. Diese hohe Symmetrie ist bei Vertretung des kugelsymmetrischen Fluorions durch das unsymmetrische Hydroxylion ja auch gar nicht zu erwarten. Bei teilweiser Vertretung, wie sie in den natürlichen Apatiten auftritt, wird sich noch keine wesentliche Änderung des Gitterbaues bemerkbar machen. Die vollkommene Identität der Struktur[15] der beiden Arten ist aber damit nicht bewiesen und müßte an den in der oben beschriebenen Weise reinen Präparaten des Hy.ap. röntgenographisch geprüft werden.

Abb. 3. Hydroxylapatit, umkristallisiert elektronenoptisch 1: 18 000, vergrößert auf 1: 48 000.

Diese Möglichkeit der Reindarstellung des Hy.ap. durch Auskochen mit Wasser und die konstante Zusammensetzung der Lösung im entsprechenden Äquivalentverhältnis beweist eindeutig, daß er der stabilste Bodenkörper ist. Zunächst bei 100°, es liegt aber kein Grund vor, dem bei 20° stabilen Bodenkörper, der das gleiche Röntgendiagramm aufweist, eine andere Zusammensetzung zuzuweisen. Die eingangs erwähnten Vermutungen verschiedener Autoren über die Existenz eines Triphosphat-

[14] Mikroskopische Abbildung von verwachsenen Kristalldrusen zeigte *W. Rathje*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 342 1941).

[15] *S. Naray-Szabo*, Z. Kristallogr. **75**, 387 (1930). — *M. Mehmel*, ibid. **75**, 323 (1930). — *C. A. Beevers* und *D. B. McIntyre*, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **27**, 254 (1946).

dihydrates[3] an Stelle des Hydroxylapatites können daher eindeutig zurückgewiesen werden.

Beachtenswert ist der Einfluß der Kohlensäure auf die Löslichkeit des Hy.ap. Es wurde der Extremfall des Durchleitens von CO_2 durch eine wäßrige Aufschlämmung von reinem Hy.ap. im geschlossenen Kolben untersucht. Bei Zimmertemperatur wurde nach 10 Tagen ein konstanter Maximalwert der Löslichkeit erreicht mit einem Glührückstand von 295 mg pro Liter. Das Verhältnis $Ca : PO_4$ im Glührückstand entsprach dem Äquivalentverhältnis im Hydroxylapatit. Die in der Lösung gebildeten Ionen HCO_3^- und HPO_4^{--} werden beim Eindampfen und Glühen zersetzt. Die Löslichkeit wird durch Kohlensäure also bis mehr als verhundertfacht.

Wir haben auch Knochen, und zwar solche junger Rinder, welche im Naturzustand ein vollkommen unscharfes Röntgendiagramm ergeben, durch wiederholtes Auskochen der entleimten und mit Benzol entfetteten pulverisierten Substanz in röntgenographisch und analytisch gut definierten Hy.ap. umwandeln können.

5. Hydrolyse von $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$.

Zur Unterstützung der obigen Ausführungen schien es wünschenswert, die Hydrolyse des $CaHPO_4$ näher zu verfolgen, über die schon von *Schleede*[11] und von *Rathje*[13] einige Angaben vorliegen. Wir stellten fest, daß die Hydrolyse bei 100° in wenigen Min. vor sich geht, während auch noch bei 40° mehrere Wochen benötigt werden bis zur Einstellung des Hydrolysengleichgewichtes. Infolgedessen kann bei dieser Temperatur das Löslichkeitsgleichgewicht des sekundären Phosphates, das sich im Laufe von 30 Min. schon einstellt, noch ohne weiteres bestimmt werden. Wir erhielten 171 mg PO_4^{---} und 72 mg Ca^{++} pro Liter in Lösung über $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$ bei 40°.

Der pH-Wert, welcher sich im Hydrolysengleichgewicht einstellt, ist natürlich abhängig von der pro Volumen eingewogenen Menge. Z. B. ergaben 20 g $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$ in 100 ccm Wasser, bei Siedehitze hydrolysiert, bei 20° ein pH von 4,8. Bodenkörper ist in diesem Falle ein Gemenge von feinen Nadeln des Hy.ap. und dem wasserfreien $CaHPO_4$, welches sich im Elektronenmikrobild Abb. 4 als annähernd würfelförmige trikline Kristalle zu erkennen gibt. Es gibt ein charakteristisches *Debye*-Diagramm und geht beim Glühen, so wie das Hydrat, in $Ca_2P_2O_7$ über.

6. Verhalten des Hydroxylapatites beim Glühen.

Den Glühverlust bei 900° des mit Aceton und durch Überleiten trockener Luft getrockneten Hy.ap., welcher durch 20maliges Auskochen mikrokristallin war, fanden wir zu 8,2%. Er entspricht damit der Formel

$Ca_5(PO_4)_3OH \cdot 2{,}5\ H_2O$. Bei 24stündigem Erwärmen auf 105° geht etwa ein Molekel Wasser weg, bis 200° ein weiteres halbes, während das letzte erst bei 900° völlig verschwindet. Eine ähnliche Folge der Wasserabgabe gibt *Schleede*[11] an. Ob diese Wassermolekel regelmäßig in das Gitter eingebaut sind, läßt sich auf Grund der derzeitigen Kenntnis der Struktur nicht sagen. Allerdings ist, wie oben erwähnt, nicht sicher, ob die derzeit vertretene Annahme der völligen Identität der Struktur des Hydroxylapatits mit der des Fluorapatits[13], welche nur aus nicht idealen *Debye*-Diagrammen gefolgert wird, auch zutrifft, da die elektronenoptische Abbildung eher dagegen spricht.

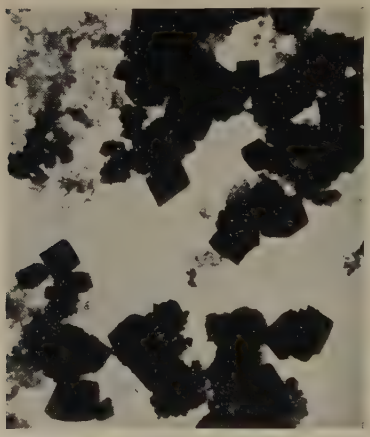


Abb. 4. $CaHPO_4$, wasserfrei und Hydroxylapatit elektronenoptisch 1:7000.

Wie schon erwähnt, erhielten *Trömel* und *Möller*[9] durch starkes Glühen von unreinem Hydroxylapatit je nach Art der Adsorptionsschicht Triphosphat (welches in Wasser sofort hydrolysiert wird) oder Apatitstruktur im Röntgendiagramm. Wir verfolgten nach dem Auskochverfahren rein dargestellten Hy.ap. im Glühverhalten röntgenographisch und elektronenmikroskopisch. Das schon ziemlich scharfe Diagramm des ausgekochten Produktes nimmt durch Glühen noch an Klarheit zu. Bis über 900° blieb das Diagramm des Hy.ap. erhalten, mehrstündiges Glühen bei 1100° führt zu vollkommen veränderten Linien, unter denen die intensivsten des CaO zu erkennen sind. Mit der Umwandlung in ein Gemenge von Triphosphat und CaO geht die Abspaltung des Hydroxydwassermolekels vor sich, welche analytisch aber schwer quantitativ zu erfassen ist, da das Glühprodukt auch bei 1000° sehr rasch wieder Wasser unter Hy.ap.-Bildung aufnimmt, der dann allerdings nicht mehr röntgenographisch bemerkbar ist. Wir konnten immerhin einen Glühverlust von 1,4% gegenüber 1,8% theoretisch nachweisen.

Die Elektronenmikrobilder zeigten bei einem 2 Stdn. bei 875° geglühten Hy.ap. eine wesentliche Vergrößerung von zunächst zirka 0,1 μ langen Nadeln bis auf 1 μ Länge. Beim Erhitzen auf 1100° verschwand die nadelige Struktur und ging in abgerundete Formen über. Diese Abbildungen ergänzen also die Röntgenaufnahmen bestens.

Zusammenfassung.

Durch Gleichgewichtsuntersuchungen im System $CaO—P_2O_5—H_2O$ bei 40°, insbesondere Röntgen- und Elektronenmikroaufnahmen, wird

für das neutrale und alkalische Gebiet die ausschließliche Existenz der Bodenkörper $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$, Hydroxylapatit und $Ca(OH)_2$ nachgewiesen. Ein einfaches Verfahren der Reindarstellung des Hydroxylapatits wird angegeben und begründet, sowie elektronenoptische Abbildung gut ausgebildeter Kristalle gezeigt. Sein Löslichkeitsprodukt wird bestimmt, seine Entstehung durch Hydrolyse des sekundären Phosphates und sein Verhalten beim Glühen näher untersucht.

Verschiedene schwer zu deutende Erscheinungen im untersuchten System lassen sich auf die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit des schwerlöslichen Hydroxylapatits zurückführen, welche durch starke Adsorption infolge großer Oberflächenentwicklung und infolge der ebenfalls geringen Löslichkeit des sich oft im Stabilitätsgebiet des Hydroxylapatits zunächst bildenden sekundären Calciumphosphates weiter verzögert werden kann.

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

V. Über die Umsetzung von p-Toluolsulfosäureestern mit anorganischen Salzen.

Von

F. Drahowzal und **D. Klamann.**

Aus dem Institut für organische chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 20. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Wie bei der Alkylierung mit Hilfe von Sulfosäureestern, ist auch die Umsetzung mit anorganischen Salzen, wie Kaliumjodid, -bromid, -cyanid und Natriumnitrit, im allgemeinen nur mit dem Methyl- und Äthyl-p-toluolsulfonat versucht worden. *W. Rodionow*[1] stellte Methyl- und Äthyljodid, Äthylbromid und Nitromethan und -äthan her. Die Ausbeuten an Nitroverbindungen waren schlecht, während das Methyljodid von ihm in 80%iger und die genannten Äthylhalogenide in 70%iger Ausbeute erhalten wurden. Fettaromatische Ester gaben schlechtere Ausbeuten, aromatische Ester reagierten nicht, was von *R. S. Tipson* und *P. Block* jr.[2] bestätigt wurde. Die Darstellung der Cyanide wurde von *V. C. Sekera* und *C. S. Marvel*[3] und *Rodionow*[1] untersucht; die Angaben über die Abhängigkeit der Ausbeuten vom Alkylrest sind aber widersprechend.

Die Behauptung von *J. W. H. Oldham* und *J. K. Rutherford*[4], daß bei p-Toluolsulfosäureestern der Glucose nur die in 6-Stellung befindliche primäre veresterte Hydroxylgruppe mit Natriumjodid in Aceton reagieren würde, ist verschiedentlich zur Bestimmung von primären Hydroxylgruppen in Zuckerderivaten herangezogen worden[5].

Versuche über die Bildung von Thiocyansäureestern aus den p-Toluolsulfosäureestern und Alkalirhodanid wurden von *A. Müller* und Mit-

[1] Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 305 (1926).
[2] J. Amer. chem. Soc. **66**, 1880 (1944).
[3] J. Amer. chem. Soc. **55**, 345 (1933).
[4] J. Amer. chem. Soc. **54**, 366 (1932).
[5] Vgl. z. B. *E. F. Izard* und *P. W. Morgan*, Ind. Engng. Chem. **41**, 617 (1949).

arbeiter[6] und *J. Kenyon* und Mitarbeitern[7] beschrieben. Erstere stellten die entsprechenden Rhodanide aus tosylierten Zuckern und Cholesteryl-p-toluol- und -benzolsulfonat mit Kaliumrhodanid in Acetonlösung im Einschmelzrohr bei 100 bis 130° her. Die Ausbeuten betrugen etwa 50% d. Th. Auch sie behaupten, daß nur die primären Toluolsulfonylgruppen reagieren. Im Gegensatz hierzu stellten *Kenyon* und Mitarbeiter[7] die sekundären (—)-β-Butyl-, (—)-β-Octyl- und 1-Phenyl-isopropyl-thiocyanate aus den p-Toluolsulfosäureestern mit Kaliumrhodanid in Alkohol her, ohne allerdings Ausbeuten anzugeben.

An Merkaptanen ist bisher nur das (—)-β-Octylthiol aus dem entsprechenden p-Toluolsulfosäureester dargestellt worden, der hierzu 2 Stdn. mit alkohol. Schwefelwasserstofflösung gekocht wurde[7]. Nur hier wird auch von einer Dialkylsulfiddarstellung [und zwar der des Di-(α-benzyläthyl)-sulfids] aus dem p-Toluolsulfosäureester und Natriumsulfid in alkohol. Lösung berichtet, doch fehlen bei allen Versuchen Ausbeuteangaben.

Im Anschluß an die Ausarbeitung der Alkylierungsreaktion[8] haben wir auch die Reaktion der Sulfosäureester mit Alkalisalzen studiert. Als Lösungsmittel für die Salze wurde Wasser verwendet, da die Reaktionen in dieser Weise trotz der Inhomogenität am besten verlaufen. Es wurden die möglichst konzentrierten wäßrigen Lösungen der Alkalisalze mit den Sulfosäureestern bei Siedetemperaturen der Gemische eventuell unter Rühren umgesetzt.

Bei den Alkylhalogeniden müssen die gebildeten Produkte stets durch Destillation von den überschüssigen p-Toluolsulfosäureestern getrennt werden, wobei vor allem bei den Halogeniden mit höheren Siedepunkten stets lebhafte Zersetzung der Ester eintritt, die dann zu Verlusten an Halogenalkyl führt. Aus diesem Grunde ergeben überhaupt alle Umsetzungen der p-Toluolsulfosäureester, bei denen der überschüssige Ester verseift werden kann (wie z. B. bei den Ätherdarstellungen), wesentlich bessere Ausbeuten als jene, bei denen alkaliempfindliche Reaktionsprodukte dies nicht zulassen.

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß in der Reihenfolge Chlorid—Bromid—Jodid die Ausbeuten bei gleichem Alkylrest steigen, während sie beim gleichen Halogenid mit zunehmender Länge des Alkyls abnehmen. Die Darstellung von Jodiden gelang um vieles besser als die von Chloriden und Bromiden. Dies entspricht der Feststellung von *R. S. Tipson* und

---

[6] *A. Müller* und *E. Batyka*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 705 (1941). — *A. Müller* und *A. Wilhelms*, ibid. **74**, 698 (1941).

[7] *J. Kenyon*, *H. Phillips* und *V. P. Pittman*, J. chem. Soc. London **1935**, 1072.

[8] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 588, 594 (1951).

Mitarbeitern[9], daß die Reaktionsfähigkeit der p-Toluolsulfosäureester mit Natriumjodid in Aceton mit der von entsprechenden Alkylchloriden vergleichbar sei.

Tabelle 1. Darstellung von Alkylhalogeniden mit p-Toluolsulfosäureestern.

Halogenid	Reaktionspartner	Einsatzmenge in Mol	Reaktions-		Ausbeute % d. Th.
			Zeit Stdn.	Temperatur °C	
n-Butylchlorid	NaCl	0,2	1	112	10,0
n-Butylchlorid	KCl	0,2	10	106	13,5
n-Butylchlorid	HCl	0,2	6	117—96	59,0
n-Dodecylchlorid	HCl	0,1	6	115—110	23,0
Äthylbromid	KBr	0,2	2	113—110	75,3
n-Butylbromid	KBr	0,2	6	106	15,0
Methyljodid	KJ	0,2	—	85—110	94,4
Äthyljodid	KJ	0,2	—	110	82,1
n-Butyljodid	KJ	0,2	5	106	78,5
n-Dodecyljodid	KJ	0,1	8	106	14,2
iso-Propyljodid	KJ	0,2	2	107	71,4
1,3-Dijodbutan	KJ	0,1	2	107	82,4

Alkylchloride konnten durch Reaktion mit Alkalichloriden in wäßr. Lösung nur in geringen Ausbeuten dargestellt werden, während der Umsatz der Ester mit konz. Salzsäure etwas bessere Ausbeuten lieferte. Niedere Bromide und vor allem niedere Jodide ließen sich aus den p-Toluolsulfosäureestern mit wäßr. Kaliumbromid- bzw. Kaliumjodidlösungen vorzüglich darstellen. Die Ausbeuten sind aber mit zunehmender Kettenlänge rasch abgesunken. Immerhin lagen sie im allgemeinen etwa 15% höher als die von *Rodionow*[1] erzielten.

Im Gegensatz zu den Feststellungen von *Oldham* und *Rutherford*[4] und anderen gelang es uns beim iso-Propyl- und 1,3-Butandiol-di-p-toluolsulfonat auch die sekundären Sulfosäuregruppen durch Jod zu ersetzen, wobei sowohl konz. wäßr. Kaliumjodidlösung als auch Natriumjodid in Aceton verwendet werden konnte.

Die Darstellung von Nitroparaffinen mit wäßr. Lösungen von Natriumnitrit gelang auch uns nur mit verhältnismäßig schlechteren Ausbeuten. Bei höheren Alkylen wurden namhafte Mengen des entsprechenden Alkohols gebildet.

Die Herstellung von Nitrilen aus p-Toluolsulfosäureestern und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung verlief übereinstimmend mit *Sekera* und *Marvel*[3] und im Gegensatz zu *Rodionow*[1] bei höheren Alkylresten

[9] *R. S. Tipson, M. A. Clapp* und *L. H. Cretcher*, J. org. Chemistry **12**, 133 (1947).

etwas besser als bei niederen. *Rodionow* stellte allerdings nur Aceto-, Propio- und Butyronitril her, und möglicherweise sinken in der homologen Reihe die Ausbeuten ähnlich wie bei der Alkylierung am phenolischen Hydroxyl erst ab und steigen dann wieder an. Ähnliche Ausbeuten, wie sie *Sekera* und *Marvel* beim Cetylcyanid erhielten, konnten nicht erhalten werden. Eine Analyse der erhaltenen Produkte wird von ihnen allerdings nicht angegeben.

Die aliphatischen Rhodanide bildeten sich beim Kochen der p-Toluolsulfosäureester mit konz. wäßr. Kaliumrhodanidlösung mit sehr guten Ausbeuten. Beim n-Butylrhodanid waren die Ausbeuten in alkoholischer Lösung erheblich schlechter als in wäßriger. Im Gegensatz zu den Feststellungen von *Müller*[6] konnte auch das iso-Propylrhodanid in dieser Weise dargestellt werden, was die von *Kenyon* und Mitarbeitern[7] durchgeführten Versuche bestätigt. Immerhin kann die Anwendung wäßriger Lösungen andere Ergebnisse zeigen als die von acetonischen oder alkoholischen.

Tabelle 2. Darstellung von Alkylrhodaniden mit p-Toluolsulfosäureestern.

Rhodanid	Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Ausbeute % d. Th.
	p-Toluolsulfosäureester	KSCN	Zeit Stdn.	Temperatur °C	
Äthyl	0,3	0,3	4	120—105	70,0
n-Butyl	0,2	0,2	4	120—110	86,0
n-Butyl	0,5	0,8	10	85	68,0*
n-Octyl	0,2	0,3	6	120—110	83,0
iso-Propyl	0,2	0,25	2	110	43,0

Die Darstellung von Merkaptanen mit Hilfe der p-Toluolsulfosäureester verlief im allgemeinen weniger einheitlich. Eine Monoalkylierung des Natriumsulfids gelang nicht; es entstand stets sofort das Dialkylsulfid. Natriumhydrosulfid gab in wäßr. Lösung das gewünschte Thiol in recht guter Ausbeute und bildete nur wenig Dialkylsulfid. Die Reaktion ließ sich auch in alkohol. Lösung durchführen. Bei allen Darstellungen des Äthylmerkaptans traten durch dessen niederen Siedepunkt erhebliche Verluste auf, und es lagen die praktischen Ausbeuten, insbesondere bei Reaktionen unter Gasentwicklung, beträchtlich unter dem tatsächlichen Umsatz, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen wurden.

Es ließen sich auch die Natriumalkylthiosulfate (*Bunte*schen Salze) mit den p-Toluolsulfosäureestern darstellen. Die Produkte zeigten die beschriebenen Eigenschaften der *Bunte*schen Salze und ließen sich in

* Versuch in alkoholischer Lösung.

saurer Lösung unter Bildung des Merkaptans und Disulfids spalten. Das gebildete Disulfid konnte nach der Spaltung durch Zugabe von Zinkstaub und Säure glatt zum Thiol reduziert werden. Die Gasentwicklung führte aber bei niedersiedenden Merkaptanen zu den erwähnten Verlusten.

Die Herstellung von Dialkylsulfiden und -disulfiden mit Hilfe der Sulfosäureester durch Reaktion mit Natriumsulfid bzw. -disulfid ist bisher ebenfalls kaum versucht worden. Erwartungsgemäß ließen sich sowohl Sulfide als auch Disulfide schon in wäßr. Lösungen mit ausgezeichneten Ausbeuten darstellen, wenn die entsprechenden Ester mit der konz. wäßr. Sulfidlösung (eventuell unter Rühren) zum Sieden erhitzt wurden. Es war nicht notwendig, die Alkalisulfide im Überschuß anzuwenden, da bereits äquimolare Mengen vorzügliche Ausbeuten ergaben.

Mit überschüssigem Natriumsulfid resultierte nicht das Merkaptan, sondern ebenfalls das entsprechende Sulfid, das (bezogen auf eingesetzten Ester) in gleicher Ausbeute wie bei Anwendung äquimolarer Mengen entstanden war. Eine Verschlechterung der Ausbeuten war auch bei höheren Molekulargewichten der aliphatischen Reste nicht zu beobachten; im Gegenteil nahmen die Ausbeuten mit abnehmender Flüchtigkeit der Dialkylsulfide zu. Auch das Di-iso-propylsulfid ließ sich so darstellen; offenbar können also Sulfide mit sekundären Alkylgruppen ebenfalls in dieser Weise gewonnen werden.

Beim Umsatz von Äthylenglykol-di-p-toluolsulfonat mit Natriumsulfid resultierte ein hochschmelzendes, in Alkohol und Benzol unlösliches Pulver, das Eigenschaften eines hochpolymeren Körpers besaß.

Tabelle 3. Darstellung von Dialkylsulfiden und -disulfiden mit p-Toluolsulfosäureestern.

Sulfid	Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Ausbeute % d. Th.
	p-Toluolsulfosäureester	Na_2S bzw. Na_2S_2	Zeit Stdn.	Temperatur °C	
Diäthyl	0,4	0,2	1	110	80,0
Di-n-butyl	0,3	0,15	5	113—107	86,4
Di-n-butyl	0,2	0,2	5	113—107	86,7
Di-n-octyl	0,2	0,1	6	115—109	87,0
Di-n-dodecyl	0,2	0,1	5	115—109	96,4
Di-iso-propyl	0,3	0,15	2	111—106	65,0
Polyäthylen	0,2	0,2	5	108—107	quant.
Diäthyldi	0,6	0,3	3	110—103	75,4
Di-n-butyldi	0,2	0,1	2	114—108	90,0
Di-n-octadecyldi	0,1	0,05	2	115	83,0
Di-iso-propyldi	0,2	0,1	1/2	110	62,0

Die Dialkyldisulfide wurden in analoger Weise aus p-Toluolsulfosäureestern und wäßr. Natriumdisulfid erhalten. Die Ausbeuten waren wiederum vorzüglich und stiegen mit zunehmendem Molekulargewicht des Alkylrestes an (vgl. Tabelle 3). Auch hier gelang es, die Di-iso-propylverbindung herzustellen.

Experimenteller Teil.

Bei den einzelnen Stoffgruppen wird jeweils nur ein Beispiel ausführlich beschrieben.

Äthylbromid. 40 g Äthyl-p-toluolsulfonat, 24 g KBr (je 0,2 Mol) und 10 ccm Wasser wurden 2 Stdn. im Ölbad von 160 bis 170° zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt, das Bromid abgetrennt, gewaschen, getrocknet und destilliert. 16,4 g Äthylbromid (75,3% d. Th.; Sdp.: 37,6°; n_D^{20}: 1,4238).

Methyljodid. 37,5 g p-Toluolsulfosäuremethylester, 34 g KJ (je 0,2 Mol) und 10 ccm Wasser wurden allmählich im Ölbad erhitzt, wobei das gebildete Methyljodid kontinuierlich abdestilliert wurde. Das Wasser wurde durch eine entsprechende Fraktionskolonne zurückgehalten. Die Ölbadtemperatur während der Reaktion betrug 110 bis 170°, die Temp. des Reaktionsgemisches 85 bis 110°, die Dampftemp. des überdestillierenden Jodids 40 bis 42°. Ausbeute: 26,8 g Methyljodid (94,4%).

In gleicher Weise wurden die Alkylhalogenide der Tabelle 1 dargestellt. Die höheren Halogenide wurden erst in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und nach Entfernen des Äthers destilliert.

Nitromethan. 37,5 g Methyl-p-toluolsulfonat, 14 g Natriumnitrit (je 0,2 Mol) und 10 ccm Wasser wurden am Rückflußkühler im Ölbad von 140 bis 150° 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei die Innentemp. trotz ansteigender Ölbadtemp. von 106° auf 96° sank. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert. Das abgetrennte schwerere Öl wog 1,55 g und zeigte die Refraktion n_D^{20}: 1,3822 (12,7% d. Th.).

In gleicher Weise wurden das Nitroäthan und -octan in Ausbeuten von 10 bzw. 17% d. Th. gewonnen.

n-Butylcyanid, n-Valeronitril. 46 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol), 26 g KCN (0,4 Mol) und 150 ccm Wasser wurden am Rückflußkühler im Ölbad von 140 bis 150° 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde bis zur beginnenden Zersetzung des Rückstandes destilliert. Ausbeute: 6,4 g n-Butylcyanid (38,6% d. Th.), n_D^{20}: 1,3948.

Die analoge Darstellung des n-Dodecyl- und n-Octadecylcyanids gelang mit 47,2%iger bzw. 54,4%iger Ausbeute. Bei den höheren Cyaniden wurden beträchtliche Mengen des betreffenden Alkohols durch Verseifung des Esters rückgebildet.

n-Octylrhodanid. 30 g Kaliumrhodanid in 10 ccm Wasser wurden mit 57 g n-Octyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) 6 Stdn. im Ölbad von 150 bis 160° zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung konnten bei der durchgeführten Vakuumdestillation 27,5 g des Rhodanids bei 122 bis 124°/11 mm gewonnen werden (83% d. Th.; n_D^{20}: 1,4649). Im Vorlauf war etwas Octanol enthalten.

Die in Tabelle 2 beschriebenen Rhodanide wurden analog dargestellt.

Äthylmerkaptan. 50 g KOH wurden in 220 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung mit trockenem H_2S gesättigt. 200 ccm dieser nach *L. M. Ellis* und *E. E. Reid*[10] hergestellten alkohol. Kaliumhydrosulfidlösung wurden unter Rühren und Einleiten von H_2S mit einer Lösung von 100 g Äthyl-p-toluolsulfonat in Alkohol versetzt und dann am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz ausgesalzen und getrocknet. Das isolierte Äthylmerkaptan wog nur 15,8 g (51% d. Th.). Durch den niederen Sdp. von 34,4 bis 34,6°/752 mm dürften aber größere Verluste aufgetreten sein.

Äthylmerkaptan. 80 g Äthyl-p-toluolsulfonat (0,4 Mol) und eine Lösung von 95 g Natriumthiosulfat in 80 ccm Wasser wurden am siedenden Wasserbad gerührt. Nach etwa 8 Stdn. war vollständige Umsetzung eingetreten. Bei 35 bis 40° war kaum Reaktion erfolgt. Diese setzte erst bei 45 bis 50° langsam ein. Die intensiv blau gefärbte Flüssigkeit erstarrte nach dem Erkalten zu einem Kristallbrei.

Es wurde mit 50 g 50%iger Schwefelsäure zirka 5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach Zusatz von Wasser und Abtrennen des Merkaptans betrug die Ausbeute nur 5,0 g (20,2% d. Th.), obgleich hinter den Rückflußkühler eine Ausfriertasche geschaltet war. Außerdem wurden 15,2 g Diäthyldisulfid gewonnen, das sind 62% des eingesetzten Esters.

n-Butylmerkaptan. 69 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,3 Mol) wurden mit einer Lösung von 20 g NaHS in 15 ccm Wasser unter Rühren im Ölbad von 120 bis 150° 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, die obere organische Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Es wurden zunächst 18,6 g n-Butylmerkaptan gewonnen (69% d. Th.); Sdp.: 96 bis 98°/749,8 mm; n_D^{20}: 1,4420. Aus dem Destillationsrückstand wurden noch 4,5 g Dibutylsulfid im Vak. abdestilliert, das sind 20,5% des eingesetzten Esters.

Wurde unter sonst gleichen Bedingungen statt 3 Stdn. bloß 30 Min. reagieren gelassen, so hatte sich nur wenig Ester umgesetzt.

Ein Versuch, das n-Butylmerkaptan mit Hilfe von Na_2S darzustellen, mißlang, da Bildung des Dibutylsulfids eintrat.

n-Butylmerkaptan. 114 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,5 Mol) wurden mit einer Lösung von 125 g Natriumthiosulfat in 200 ccm Wasser zur Reaktion gebracht. Wieder bildete sich eine blaue Lösung, die zunächst mit 60 ccm Schwefelsäure (1 : 1) versetzt und dann 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht wurde. Um gebildetes Disulfid zum Merkaptan zu reduzieren, wurden anschließend 40 g Zinkstaub und 50 ccm Schwefelsäure (1 : 1) zugegeben und abermals $2^1/_2$ Stdn. wie oben erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 25,6 g n-Butylmerkaptan erhalten (57,0% d. Th.); n_D^{20}: 1,4423. Disulfid konnte in diesem Falle nicht isoliert werden. Ein Teil des Merkaptans dürfte wieder durch das entwickelte SO_2 bzw. den Wasserstoff verlorengegangen sein.

Di-n-dodecylsulfid. 24 g krist. Natriumsulfid (0,1 Mol), 68 g n-Dodecyl-p-toluolsulfonat und 10 ccm Wasser wurden 5 Stdn. im Ölbad von 150° am Rückflußkühler erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wurde das nach dem Erkalten feste Produkt abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Rohausbeute: 35,7 g (96,4% d. Th.), Schmp.: 39,5°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol: Schmp. 41°.

$C_{24}H_{50}S$ (M = 370,70). Ber. S 8,65. Gef. S 8,71.

---

[10] J. Amer. chem. Soc. **54**, 1674 (1932).

Di-n-butyldisulfid. 24 g krist. Natriumsulfid und 3,2 g Schwefel wurden in 10 ccm Wasser zur Lösung gebracht und mit 46 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) 2 Stdn. im Ölbad von 120 bis 140° am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung konnten 15,95 g Dibutyldisulfid (90% d. Th.) erhalten werden. Sdp. 9: 102 bis 104°, n_D^{20}: 1,4982. Das Disulfid ließ sich in bekannter Weise mit Zinkstaub und Schwefelsäure zum Butylmerkaptan reduzieren (Ausbeute: 74% d. Th.; Sdp.: 97°, n_D^{20}: 1,4424).

Die übrigen, in Tabelle 3 genannten Sulfide und Disulfide wurden in gleicher Weise dargestellt.

Zusammenfassung.

Zur Darstellung von Alkylhalogeniden, Nitroparaffinen, Nitrilen, Rhodaniden, Merkaptanen, Sulfiden und Disulfiden wurden die Umsetzungen der p-Toluolsulfosäureester mit den entsprechenden Alkalisalzen studiert. Im Gegensatz zu Mitteilungen anderer Autoren gelang es auch, Sulfosäureester sekundärer Hydroxylgruppen in dieser Weise zu den entsprechenden Verbindungen umzusetzen.

Über eine Verbesserung an der Pendelwaage von Weiß-Foëx.

Von

H. Bittner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Aug. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Das Prinzip dieses für magnetische Messungen an schwach magnetischen Stoffen viel verwendeten Kraftmessers[1] ist folgendes:

Ein an mehreren (meist zwei V-förmig gespannten) Fäden horizontal aufgehängtes Stäbchen aus Quarz o. dgl. trägt an einem Ende die zu untersuchende Substanz. Die Kraft, die das zur Messung verwendete Feld auf die Probe ausübt, lenkt das System aus seiner Ruhelage ab. Die Ablenkung wird dann, meist durch eine Dynamometerspule, wieder rückgängig gemacht; man mißt den diese Spule durchfließenden Strom (Kompensationsmethode). Die V-förmigen Fäden erschweren dabei eine Bewegung des Systems in seitlicher Richtung auf die Polschuhe zu.

Ein solches System hat auch gewisse Nachteile:

1. Die Schwingungsdauer ist so kurz, daß die Ablesung des Nullpunktes sehr schwierig wird.
2. Bei der Messung insbesondere sehr schwach magnetischer Stoffe ist seine Empfindlichkeit kaum ausreichend.

Die Schwingungsdauer ist, wie bei jedem Pendel, gegeben durch

$$\tau = 2\pi\left(\frac{l}{g}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Ist also z. B. $l = 20$ cm, so wird τ für Hin- und Rückgang zirka 1 Sek. Viel länger kann man die Fäden praktisch kaum machen. Durch Erschütterungen des Gebäudes wird das System dauernd zu solchen Schwingungen angeregt und dadurch die Ablesung des Nullpunktes

[1] Vgl. *G. Foëx*, Ann. Physique **16**, 196 (1921).

unsicher. Im Interesse ausreichender Empfindlichkeit muß man aber das System leicht halten.

Verschiedene Autoren suchten diesen Störschwingungen durch die Anwendung von Dämpfungsscheiben zu begegnen, die sich in Metallzylindern bewegen. Da man jedoch diese Scheiben nicht allzu genau einpassen kann — das System ist ja gegen seitliche Bewegungen nicht völlig stabil —, reicht die dämpfende Kraft dieser Vorrichtungen nicht aus.

Anders wird das, wenn es gelingt, die Kraftkonstante des schwingenden Systems herabzusetzen, etwa so, wie man es bei empfindlichen Waagen

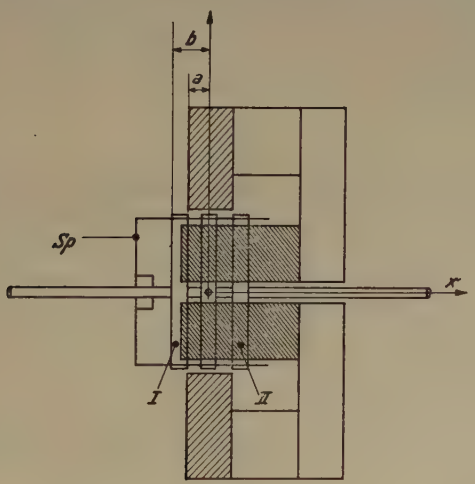


Abb. 1.

durch die Hebung des Schwerpunktes bis unter die Mittelschneide tut. Dadurch steigt gleichzeitig die Empfindlichkeit und man kann den Apparat auch schwerer und stabiler bauen.

Überhaupt ist es erwünscht, höhere Empfindlichkeiten zu erreichen: Die Verschiebung s, die das System unter der Einwirkung der Kraft K erleidet, ist gegeben durch $s = (K/P) \cdot l$ (P = Gewicht des Waagebalkens, l = Fadenlänge). Ist z. B. $P = 2$ g, $l = 20$ cm, so ist für $K = 10^{-3}$ g: $s = 0{,}1$ mm. In dieser Größenordnung bewegen sich die Kräfte, die bei der Messung diamagnetischer Substanzen auftreten. Will man sie auf 1% genau messen, so muß die Lage des Balkens auf $^1/_{1000}$ mm genau bestimmt werden. Die Amplitude der oben erwähnten Zitterschwingungen ist aber im allgemeinen wesentlich größer. Bei einem von uns früher verwendeten Apparat wurde diesen Mängeln durch Verwendung eines Pendels mit Gegengewichten an Stelle eines

Fadenpaares abgeholfen[2]. Dieses Schneidenpendel bringt aber unkontrollierbare Reibungskräfte mit ins Spiel, so daß der Nullpunkt unsicher wird; dadurch geht der Vorteil der höheren Empfindlichkeit zum großen Teil wieder verloren. Zudem genügt ein leichter, seitlicher Stoß, um die Justierung des Apparates zunichte zu machen. Dies wird bei dem im folgenden beschriebenen System vermieden (Abb. 1).

Auf dem aus Papier gefertigten Spulenkörper *Sp* sitzen drei Wicklungen mit je zehn Windungen 0,1 mm ⌀ Kupferdraht; die mittlere Wicklung schwingt zwischen den Polschuhen eines Lautsprechermagneten und dient als Meßspule; den sie durchfließenden Strom mißt ein Galvanometer. Die Ströme, die die Spulen I und II durchfließen, werden für jede einzelne Spule je einem Akkumulator entnommen und sind durch Widerstände regelbar. Wenn man die Spulen in Serie schaltet, braucht man dann vier Stromzuleitungen, wozu wir $5\,\mu$ starke, 1 mm breite Goldfolien verwenden.

Man schickt nun durch Spule I einen Strom, der so gerichtet ist, daß er das System nach rechts zu ziehen sucht, bzw. durch Spule II einen solchen, der eine nach links gerichtete Kraft ergibt; diese Kräfte mögen sich nun, einschließlich der mechanischen Pendelkraft, bei $x = 0$ das Gleichgewicht halten. Bewegt sich dann das System um eine kleine Strecke nach rechts, so nimmt die magnetische Kraft der Spule I zu, da sie in stärkere Feldbereiche kommt; die Kraft auf Spule II nimmt ab.

Es entsteht also eine Resultierende der magnetischen Kräfte, die, in erster Näherung proportional der Elongation, der Pendelkraft entgegenwirkt. Das gleiche geschieht natürlich auch bei Bewegung nach links.

Die Schwingung des Systems erfolgt dann nach

$$m\,\ddot{x} = [\varepsilon\,(i_1, i_2) - \alpha] \cdot x \qquad i_1, i_2 = \text{Stromstärken in I und II}$$

und eine elementare Rechnung ergibt:

$$\varepsilon\,(i_1, i_2) = 2\,\pi\,R\,v\,\{i_1\,[H\,(x-b) - H\,(x-a)] + \\ + i_2\,[H\,(x+a) - H\,(x+b)]\}.$$

R = Spulendurchmesser, v = Windungszahl pro cm.

Man sieht also, daß man i_1 und i_2 so wählen kann, daß die Summe der mechanischen und magnetischen Bindungskonstante der Schwingung beliebig klein wird.

Im praktischen Betrieb wurde diese Astasierung so weit getrieben, daß die Kräfte der Luftreibung, die an der im Magneten schwingenden Spule auftreten, zu aperiodischer Dämpfung hinreichen. Die Empfind-

---

[2] *H. Nowotny* und *H. Bittner*, Mh. Chem. **81**, 887 (1950).

lichkeit steigt dann auf etwa das 5fache und die aperiodische Einstellung ermöglicht rasches Arbeiten. Der Apparat ist gegenüber Störungen durch Schwingungen usw. wesentlich unempfindlicher als die übliche Form der Pendelwaage und hat sich bereits bei einer Reihe von magnetochemischen Untersuchungen bestens bewährt, die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Verbesserung der Pendelwaage nach *Weiß-Foëx* beschrieben, bei der durch ein System von Dynamometerspulen im Felde eines Permanentmagneten höhere Empfindlichkeit und aperiodische Einstellung erreicht werden.

Über Cumaranone.

II. Mitteilung[1].

Von

K. Horváth †*.

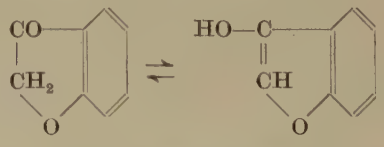
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 1. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

In der I. Mitteilung habe ich eine neue synthetische Möglichkeit zum Aufbau von verschiedensten Cumaranonen angegeben[1]. Diese Verbindungen sind, wie schon früher gezeigt werden konnte[2], ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Synthese von Cumaronen und damit von Furochromonen, Furocumarinen und anderen Naturstoffen. Hierzu ist zunächst die Frage nach der Überführung in die entsprechenden Cumarone zu lösen.

Cumaranone unterliegen, wie schon lange bekannt ist[3], der Keto-Enol-Tautomerie:



Diese Tatsache haben schon *E. Späth* und Mitarbeiter[4] bei der Synthese des Allobergaptens und Bergaptens ausnutzen können. Gemeinsam mit

* Der Verfasser dieser Arbeit ist im Juli 1951 einem tragischen Bergunfall zum Opfer gefallen.

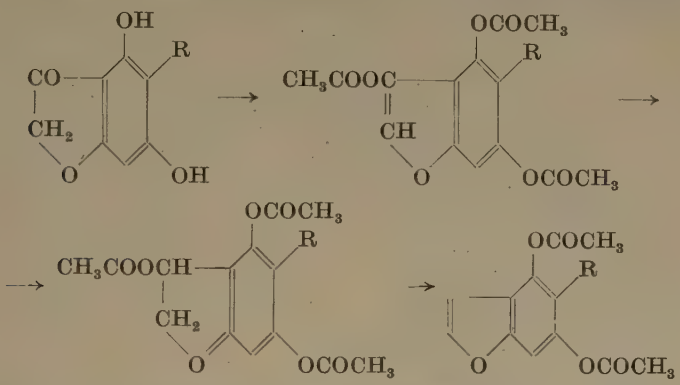
[1] Mh. Chem. **82**, 901 (1951).

[2] *W. Gruber* und *K. Horváth*, Mh. Chem. **80**, 874 (1949); **81**, 819 (1950).

[3] *K. v. Auwers* und *H. Schütter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 77 (1919). — *K. v. Auwers* und *E. Auffenberg*, ibid. **52**, 92 (1919). — *K. v. Auwers*, ibid. **52**, 113 (1919).

[4] *E. Späth*, *F. Wessely* und *G. Kubiczek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 243, 478 (1937).

W. Gruber wurde diese Frage erneut aufgegriffen und bei Phloroglucinderivaten der Weg der „erschöpfenden Acetylierung" ausgearbeitet[2]. Durch energische Acetylierung der Cumaranone werden dabei die Enolacetate dargestellt.



Die dadurch erzeugte Enoldoppelbindung läßt sich im allgemeinen gut katalytisch hydrieren und der entstehende sek. Alkohol spaltet beim Erhitzen oder Destillieren leicht 1 Mol Essigsäure ab, wodurch das erwartete Cumaron gebildet wird.

Als wir damals versuchten, die gleiche Reaktionsfolge auch auf Resorcinderivate zu übertragen, hatten wir keinen Erfolg. Die von Resorcin abgeleiteten Cumaranone waren nur sehr schwer enolacetylierbar.

Ich habe nun eine Reihe von Cumaranonen unter genau gleichen Bedingungen acetyliert und die Ausbeute an gebildeten Produkten bestimmt. Tabelle 1 zeigt einen Überblick über die erzielten Ergebnisse.

Man sieht, daß es bei keinem der untersuchten Resorcinderivate — es wurden sowohl 6-Oxy- wie 4-Oxycumaranone acetyliert — möglich war, ein Enolacetat unter den gewählten Bedingungen zu erhalten. Während die 6-Oxycumaranone fast quantitativ an der 6-ständigen Hydroxylgruppe acetylierbar sind, ist dies bei den 4-Oxycumaranonen nicht der Fall.

Die untersuchten Phloroglucinderivate gaben mit einer Ausnahme (Nr. 10) unter den gewählten Bedingungen Enolacetate. Auch hier waren die Ausbeuten durchwegs sehr gut und wurden nur in den letzten zwei Beispielen (Nr. 13 und 14) durch die sehr verlustreiche Reinigung herabgedrückt. Das 4,6-Dimethoxycumaranon Nr. 10 gab nun kein Enolacetat mehr. Diese Verbindung dürfte in bezug auf die Keto-Enol-Tautomerie dieser Verbindungsklasse einen Übergang von den leicht enolisierbaren Cumaranonen, die sich vom Phloroglucin ableiten, zu den sehr schwer enolisierbaren Resorcinderivaten bilden. Auch die Tatsache, daß die Oxime der sich von Resorcin ableitenden Cumaranone wesentlich leichter und besser zu erhalten sind als die von Phloroglucinderivaten, spricht dafür, daß das Keto-Enolgleichgewicht bei den

Phloroglucinabkömmlingen stark auf der Enolseite liegt, während es bei den Resorcinderivaten wohl im wesentlichen auf der Ketoseite liegen dürfte.

Tabelle 1.

Nr.	Acetylierungsprodukte in %		
	Substanz	enol-acetyliert	nicht enol-acetyliert
1	6-Oxy-5-methylcumaranon	—	85
2	6-Oxy-5-äthylcumaranon	—	90
3	6-Oxy-5-bromcumaranon	—	90
4	6-Oxy-7-acetylcumaranon	—	85
5	4-Oxy-(7)-acetylcumaranon	—	0
6	4-Oxy-(5)-acetylcumaranon	—	21
7	4-Oxy-(5)-carbmethoxycumaranon	—	87
8	4,6-Dioxycumaranon	65	—
9	4-Methoxy-6-oxycumaranon	87	—
10	4,6-Dimethoxycumaranon	0	—
11	4-Methoxy-6-oxy-5-acetylcumaranon	69	—
12	4,6-Dimethoxy-5-acetylcumaranon	80	—
13	4,6-Dioxy-7-acetylcumaranon	65	—
14	4,6-Dioxy-5-acetyl-7-carbäthoxycumaranon	35	—

Zur weiteren Klärung dieser Fragen und als eventuelles Hilfsmittel zur Konstitutionsermittlung habe ich von einer Reihe von Cumaranonen die UV-Absorptionsspektren aufgenommen. Aus der Lage der Absorptionsmaxima und der Gestalt der Kurven kann man für beide Probleme gewisse Schlüsse ziehen.

Tabelle 2.

Nr.	Substanz	Abs. Maxima in mμ		
15	6-Oxy-cumaranon	234,5	273,5	317
1	6-Oxy-5-methylcumaranon	234	274	324
2	6-Oxy-5-äthylcumaranon	234	274	324
3	6-Oxy-5-bromcumaranon	238	271,5	329
16	6-Oxy-2-isopropylcumaranon	235	273,5	319
4	6-Oxy-7-acetylcumaranon	235	267	340

In Tabelle 2 sind die Absorptionsmaxima von 6-Oxycumaranonen, die in Stellung 2, 5 und 7 substituiert sind, angegeben. Abb. 1 zeigt einige dieser Spektren[5], die unter sich äußerst ähnlich sind.

Man sieht deutlich, daß die Art des Substituenten und auch seine Stellung fast keinen Einfluß auf das Spektrum hat. Nur beim 6-Oxy-7-

[5] Zum Vergleich wurden alle hier angegebenen Spektren in Äthanol mit einem *Beckman*-Spektrophotometer aufgenommen.

acetylcumaranon (Nr. 4) war eine Verschiebung der letzten Bande in den längerwelligen Bereich festzustellen. Man könnte den hier vorhandenen Chelatring zwischen OH-Gruppe und 7-ständiger Acetylgruppe dafür verantwortlich machen. Das scheint auch bei den untersuchten 4-Oxycumaranonen der Fall zu sein. Tabelle 3 und Abb. 2 zeigen die Ergebnisse. Das Spektrum sieht hier ganz anders aus. Die in der I. Mitteilung gemachte Annahme über die Konstitution der aus β-Resacetophenon und aus β-Resorcylsäuremethylester gebildeten Cumaranone[1] scheint nun in den Absorptionsspektren eine weitere Stütze zu finden. Einerseits konnte die experimentell gefundene Zusammengehörigkeit von Nr. 6 und 7 bzw. Nr. 5 und 17 durch die Lage der Absorptionsmaxima und Form der Kurven weiter bestätigt werden. Anderseits findet man aber, daß im Falle der Reaktionsprodukte aus β-Resorcylsäuremethylester (Nr. 7 und 17) die Absorptionsmaxima gegenüber denen aus β-Resacetophenon (Nr. 5 und 6) auf die kürzerwellige Seite des Spektrums verschoben sind und je ein neues Maximum hinzukommt. Dieses ist bei den letzteren nur verwaschen vorhanden. Wie schon oben erwähnt, dürfte eine Nebenvalenzbindung eine Verschiebung der letzten Bande in den längerwelligen Bereich hervorrufen. Diese Verschiebung ist um so größer, je stärker der Chelatring der betreffenden Verbindung ist. Die Ausbeute

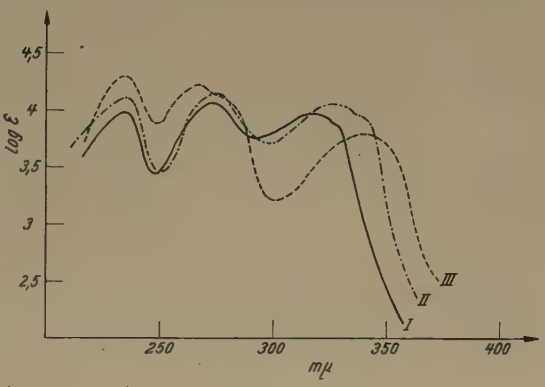


Abb. 1.
I. 6-Oxycumaranon.
II. 6-Oxy-5-äthyl-cumaranon.
III. 6-Oxy-7-acetylcumaranon.

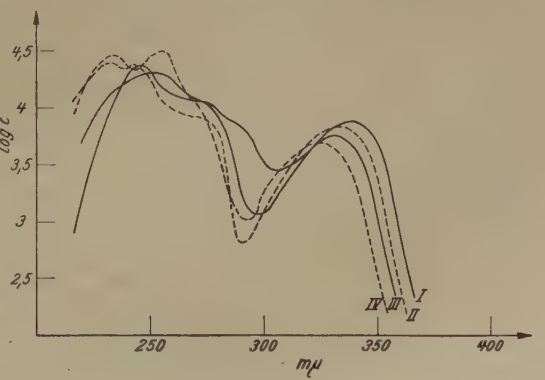


Abb. 2.
I. 4-Oxy-(7)-acetylcumaranon.
II. 4-Oxy-(7)-carbmethoxycumaranon.
III. 4-Oxy-(5)-acetylcumaranon.
IV. 4-Oxy-(5)-carbmethoxycumaranon.

bei den Acetylierungsversuchen gibt nun auch einen wichtigen Hinweis für die Konstitution dieser Substanzen. Die in 4 stehende Hydroxylgruppe muß um so leichter in Reaktion zu bringen sein, je weniger sie durch Chelatringbildung beansprucht wird. Aus Tabelle 1 und Abb. 2 sieht man, daß Verbindung Nr. 7 einerseits die höchste Ausbeute an Acetylderivat gibt und anderseits das kurzwelligste Absorptionsmaximum von 325 mμ hat. Die übrigen Verbindungen reihen sich folgerichtig bis zu Substanz Nr. 5 mit dem langwelligsten Maximum von 338 mμ und 0% Ausbeute bei der Acetylierung.

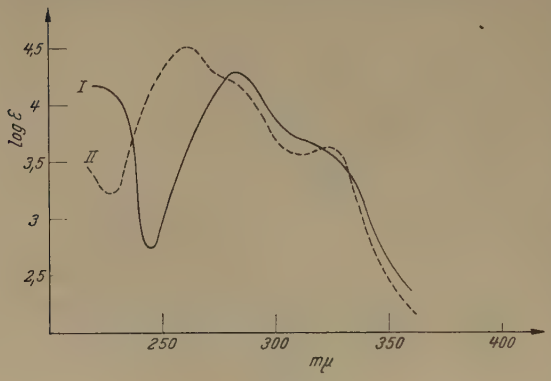


Abb. 3.
I. 4,6-Dioxycumaranon.
II. 4,6-Dioxy-7-acetylcumaranon.

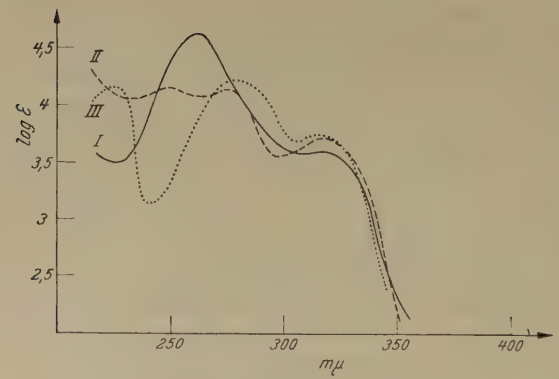


Abb. 4.
I. 4-Methoxy-6-oxy-5-acetylcumaranon.
II. 4,6-Dimethoxy-5-acetylcumaranon.
III. 4,6-Dimethoxycumaranon.

Auch in Übereinstimmung mit einer Anzahl von Arbeiten anderer Autoren über die Chelatbindungen[6] dürfte man die in der I. Mitteilung ausgesprochene Annahme über die Konstitution der zwei Isomerenpaare Nr. 7 und 17 bzw. 5 und 6 als bestätigt ansehen.

[6] Vgl. Literaturzusammenstellung bei *F. E. Hoyos*, Dissertation, Universität Wien (1950).

Tabelle 3.

Nr.	Substanz	Abs. Maxima in mμ		
5	4-Oxy-(7)-acetylcumaranon	253	~	338
17	4-Oxy-(7)-carbmethoxycumaranon	233	243	332
6	4-Oxy-(5)-acetylcumaranon	246	~	329
7	4-Oxy-(5)-carbmethoxycumaranon	243	255	325

Tabelle 4 und die Abb. 3 und 4 zeigen die erzielten Ergebnisse bei Cumaranonen, die sich von Phloroglucin ableiten.

Tabelle 4.

Nr.	Substanz	Abs. Maxima in mμ		
15	6-Oxy-cumaranon	234,5	273,5	317
8	4,6-Dioxycumaranon	—	281	—
13	4,6-Dioxy-7-acetylcumaranon	—	260,5	334
11	4-Methoxy-6-oxy-5-acetylcumaranon ..	—	261,5	319
12	4,6-Dimethoxy-5-acetylcumaranon	249	275,5	318
10	4,6-Dimethoxycumaranon	224	280	312

Die beschränkte Auswahl der zur Verfügung stehenden Verbindungen der Phloroglucinreihe ließ keine absolut eindeutige Gesetzmäßigkeit ableiten. Es fällt aber auf, daß das Spektrum der hier untersuchten einzigen nicht enolacetylierbaren Verbindung (Nr. 10) wieder sehr ähnlich dem der nicht leicht enolisierbaren und nicht chelierten 6-Oxycumaranone ist. Vergleicht man die Absorptionsmaxima in Tabelle 4 von Nr. 13 bis Nr. 10, so findet man die oben bei den 4-Oxycumaranonen eingehend besprochene Hypothese weiter bestätigt. Wieder verschiebt sich die letzte Absorptionsbande mit Abnahme der Chelierungsmöglichkeiten in den kürzerwelligen Bereich, während sich die mittlere Bande der Größenordnung nähert, die bei den 6-Oxycumaranonen vorhanden ist. Bei den sehr stark chelierten Verbindungen 8 und 11 fehlt das kurzwelligste Absorptionsmaximum vollständig. Es erscheint erst bei der nicht mehr chelierten Verbindung 12.

Unter Beschränkung auf die hier untersuchten Verbindungen könnte man also sagen, daß das Spektrum der nicht chelierten 6-Oxycumaranone mit einem Mittelwert der Absorptionsmaxima von 235, 273 und 323 mμ ein Charakteristikum für nicht leicht enolisierbare Cumaranone darstellt, die keinen wesentlichen Nebenvalenzkräften unterliegen. Eine sichere Aussage dürfte aber erst nach Untersuchung einer größeren Anzahl von Verbindungen möglich sein.

Experimenteller Teil.

Alle verwendeten Cumaranone wurden 24 Stdn. bei 100° und 12 Torr getrocknet. Die Acetylderivate wurden durch 2stündiges Kochen mit der 20fachen Gewichtsmenge an Essigsäureanhydrid-Acetylchlorid 20 : 1 unter Feuchtigkeitsausschluß dargestellt. Nach Beendigung wurden die Acetylierungsmittel bei 90° und 12 Torr entfernt und der Rückstand auf die im einzelnen angegebene Weise gereinigt.

6-Acetoxy-5-methylcumaranon. Nach Destillation bei 0,01 Torr und 70 bis 90° Luftbad wird aus Äther-Petroläther umgelöst. Lange Prismen vom Schmp. 89 bis 91°. Ausbeute 85%.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. CH_3CO 20,87. Gef. CH_3CO 20,75.

6-Acetoxy-5-äthylcumaranon. Destillation bei 0,01 Torr und 80 bis 100° Luftbad. Umlösen aus Methanol-Wasser. Lange farblose Prismen vom Schmp. 58 bis 60°. Ausbeute 90%.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. CH_3CO 19,55. Gef. CH_3CO 19,40.

6-Acetoxy-5-bromcumaranon. Destillation bei 0,01 Torr und 130 bis 140° Luftbad. Aus Äther-Petroläther glänzende Nadeln vom Schmp. 92 bis 94°. Ausbeute 90%.

$C_{10}H_7O_4Br$. Ber. CH_3CO 15,90. Gef. CH_3CO 16,10.

6-Acetoxy-7-acetylcumaranon. Destillation bei 0,01 Torr und 90 bis 100° Luftbad. Aus Methanol große schiefe Platten vom Schmp. 109 bis 111°. Ausbeute 85%.

$C_{12}H_{10}O_5$. Ber. CH_3CO 18,38. Gef. CH_3CO 18,51.

4-Acetoxy-(5)-acetylcumaranon. Destillation bei 0,01 Torr und 120 bis 130° Luftbad. Durch Umlösen aus Methanol wird von einem zähen Öl getrennt. Nadeln vom Schmp. 120 bis 122°. Ausbeute 21%.

$C_{12}H_{10}O_5$. Ber. CH_3CO 18,38. Gef. CH_3CO 18,30.

Acetylierungsversuch mit 4-Oxy-(7)-acetylcumaranon. Zähes, uneinheitliches, glasig erstarrendes Öl. Trotz wiederholter Versuche war daraus keine reine Substanz zu erhalten.

4-Acetoxy-(5)-carbmethoxycumaranon. Destillation bei 0,01 Torr und 90 bis 100° Luftbad. Umlösen aus Methanol-Wasser und Äther-Petroläther. Derbe Prismen vom Schmp. 110 bis 112°. Ausbeute 87%.

$C_{12}H_{10}O_6$. Ber. OCH_3 12,55. Gef. OCH_3 12,61.

3,4,6-Triacetoxycumaron. Nach Destillation bei 0,01 Torr und 130 bis 150° Luftbad wird aus Äther-Petroläther umgelöst. Schmp. 103 bis 105°. Ausbeute 65%.

3,6-Diacetoxy-4-methoxycumaron. Nach Destillation bei 0,005 Torr und 120 bis 130° Luftbad wird aus Äther-Petroläther umgelöst. Große schiefe Platten vom Schmp. 84 bis 86°. Ausbeute 87%.

$C_{13}H_{12}O_6$. Ber. CH_3CO 32,58. Gef. CH_3CO 32,41.

Acetylierungsversuch am 4,6-Dimethoxycumaranon. Nach Destillation bei 0,01 Torr und 100 bis 110° Luftbad wurde in zirka 50%iger Ausbeute ein uneinheitliches glasiges Öl erhalten. Es konnte eine reine Verbindung daraus nicht abgetrennt werden.

3,6-Diacetoxy-4-methoxy-5-acetylcumaron. Aus Methanol umlösen. Lange glänzende Prismen vom Schmp. 105 bis 107°. Ausbeute 69%.

$C_{15}H_{14}O_7$. Ber. OCH_3 10,13. Gef. OCH_3 10,21.

3-Acetoxy-4,6-dimethoxy-5-acetylcumaron. Nach Destillation bei 0,01 Torr und 130 bis 140° Luftbad wird aus Methanol umgelöst. Glänzende Blättchen vom Schmp. 130 bis 132°. Ausbeute 80%.

$C_{14}H_{14}O_6$. Ber. OCH_3 22,30. Gef. OCH_3 22,23.

3,4,6-Triacetoxy-7-acetylcumaron. Nach Umlösen aus Methanol erhält man schwach gelbe Prismen vom Schmp. 157 bis 159°. Ausbeute 65%.

$C_{16}H_{14}O_8$. Ber. CH_3CO 38,63. Gef. CH_3CO 38,70.

3,4,6-Triacetoxy-5-acetyl-7-carbäthoxycumaron. Aus Methanol-Äther umlösen. Kleine weiße Nadeln vom Schmp. 121 bis 123°. Ausbeute 35%.

$C_{19}H_{18}O_{10}$. Ber. OC_2H_5 11,09. Gef. OC_2H_5 10,93.

Für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit spreche ich Herrn Doz. Dr. *W. Gruber* meinen ergebensten Dank aus.

Zur Kenntnis des o-Oxyphenylacetylens.

II. Mitteilung.

Ein Beispiel für die Ausbildungsmöglichkeit einer neuen Type von Wasserstoffbrücke.

Von

V. Prey und **H. Berbalk.**

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Der eine von uns[1] hat erstmalig die Darstellung von o-Oxyphenylacetylen aus Cumaron durch Spaltung mit Pyridin-Natrium beschrieben. Ferner war versucht worden, das o-Oxyphenylacetylen synthetisch zu erhalten, um seine Struktur zu beweisen. Die Syntheseversuche waren teilweise erfolgreich, so daß die Struktur als gesichert angesehen werden konnte.

Es zeigte sich, daß das o-Oxyphenylacetylen einen wesentlich niedrigeren Siedepunkt besaß ($Sdp._{15}$ 74,5° C) als sein Methyläther ($Sdp._{15}$ 98 bis 99° C). Aus diesem Grunde wurde schon damals vermutet, daß im freien Phenol eine Chelatring (eine innere Wasserstoffbrücke) vorliegen könnte, was in dieser Arbeit näher untersucht werden sollte.

Bisher sind nur Beispiele für innere Wasserstoffbrücken der Typen OH—O, OH—N und OH—Cl (Brom) bekannt geworden[2]*. Im Falle des o-Oxyphenylacetylens müßte es sich um eine bisher unbekannte OH—C-Brücke handeln.*

Alle Atome, an denen eine Wasserstoffbrücke angreift, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein einsames Elektronenpaar besitzen, welches den Hydroxylwasserstoff als Proton an sich ziehen kann. Da

[1] *V. Prey* und *G. Pieh*, Mh. Chem. **80**, 790 (1949).

[2] *H. Hoyer*, Z. Elektrochem. **49**, 111 (1943). — *R. Mecke*, Z. Elektrochem. **52**, 272 (1948).

im Falle der C-Atome ein einsames Elektronenpaar nicht zur Verfügung steht, müßte ein solches erst gebildet werden; bei einer Acetylenbindung durch Polarisation der C—C-Dreifachbindung nach folgendem Schema[3]:

$$R—C\equiv C—R' \leftrightarrow R—\overset{(-)}{C}=\overset{(+)}{C}—R' \leftrightarrow R—\overset{(+)}{C}=\overset{(-)}{C}—R'$$

Die Bindungspolarisierung kann entweder schon vorliegen oder erst durch die orthoständige OH-Gruppe hervorgerufen werden. In diesem Falle müßten sich Unterschiede im Infrarotspektrum zwischen Phenylacetylen, o-Oxyphenylacetylen, o-Methylphenylacetylen u. a. im Bereich der Dreifachbindung zeigen.

Ferner könnte sich der saure Wasserstoff der Acetylengruppe an einer Wasserstoffbrücke beteiligen. In diesem Falle müßte sich die ≡C—H-Frequenz in den untersuchten Acetylenen unterscheiden.

Von den verschiedenen Methoden zur Erkennung einer Wasserstoffbrücke können an älteren die Messung der Zähligkeit, der Dampfdruck und die Verbrennungswärme, von neueren die Infrarotspektroskopie und das Ramanspektrum herangezogen werden.

Die Zähligkeit[2]. Als Zähligkeit (*f*) wird der Faktor bezeichnet, der das Verhältnis des aus z. B. kryoskopischen Messungen erhaltenen Molgewichtes einer Substanz zu dem aus der Formel errechneten angibt. Substanzen, die zur Ausbildung zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken befähigt sind, zeigen infolge der Assoziation mit steigender Konzentration ein höheres Molgewicht als ihnen auf Grund der Formel zukommt. Die Zähligkeitskurven steigen daher mehr oder weniger steil an.

Bilden sich die H-Brücken innerhalb des gleichen Moleküls (innere H-Brücken), so wird die Assoziation verhindert, die Molgewichte sind von der Konzentration unabhängig und die Zähligkeitskurven verlaufen flach.

Der Dampfdruck[2]. Substanzen, die zwischenmolekulare H-Brücken bilden, brauchen zur Überführung in den Dampfzustand zusätzlich zur Verdampfungswärme noch Energie zur Entassoziation, während bei Stoffen mit inneren H-Brücken, die monomer vorliegen, diese zusätzliche Energie nicht erforderlich ist. Ihr Dampfdruck ist daher bei gleicher Temperatur wesentlich höher als der von Substanzen mit zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken.

Diese Methoden gestatten keine genaue Aussage, ob innere H-Brücken vorliegen oder lediglich eine Assoziation aus irgendeinem Grunde nicht oder nur sehr schwach eintritt. Nur zwischenmolekulare H-Brücken können mit einiger Sicherheit erkannt werden[4].

Die Infrarotspektren[2]. Ungestörte OH-Gruppen absorbieren zwischen

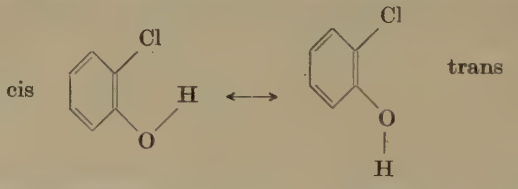
---

[3] *E. Müller*, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 217. 1940.

[4] Siehe S. 995 über o-Kresol.

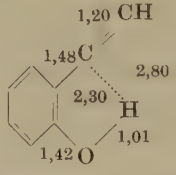
2,70 bis 2,80 μ (Grundton). Die Bande ist scharf und hat steile Flanken. Der Einfluß von Substituenten an benachbarten C-Atomen oder im Benzolring ist, mit Ausnahme der Fälle, wo innere H-Brücken auftreten, nur gering. Wird die OH-Gruppe durch *zwischenmolekulare Wasserstoffbindung verändert, so verschiebt sich die Bande 2,70 bis 2,80 μ* infolge der dabei auftretenden OH-Bindungslockerung nach *längeren Wellen etwa 2,80 bis 3,0 μ* und wird *breit* und *verwaschen* (z. B. Benzylalkohol, Tabelle 22, Abb. 7). Eine genaue Bestimmung des Absorptionsmaximums wird dann unmöglich, so daß Brückenbindungsfestigkeiten aus der Bandenverschiebung höchstens geschätzt werden können.

Tritt eine *innere Wasserstoffbrücke* unter Ausbildung eines *Fünfringes* auf, so *verschiebt* sich wohl die Bande der ungestörten OH-Gruppe nach längeren Wellen, die *Verschiebung* ist aber *geringer* und die *Flanken* bleiben *steil* (z. B. o-Chlorphenol[2]). Neben dieser Bande bei etwa 2,80 bis 2,90 μ tritt noch an der Stelle der ungestörten OH-Schwingung eine schwache Bande auf. Sie wird der trans-Form zugeschrieben:



Innere Wasserstoffbrücken werden im Gegensatz zu zwischenmolekularen *durch Lösungsmittel nicht gesprengt*, so daß mit *zunehmender Verdünnung keine Bandenverschiebung* eintritt (z. B. o-Oxybenzaldehyd, mit einer inneren Sechsringbrücke, Tabelle 19, Abb. 4).

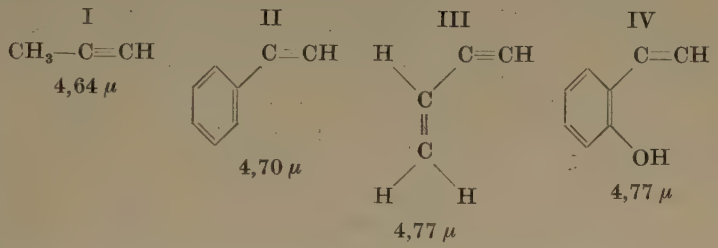
Falls beim o-Oxyphenylacetylen eine innere Wasserstoffbrücke vorliegt, kann es sich nur um eine Fünfringbrücke handeln wegen der zu großen Entfernung des H-Atomes der Hydroxylgruppe zum β-C-Atom der Acetylengruppe:



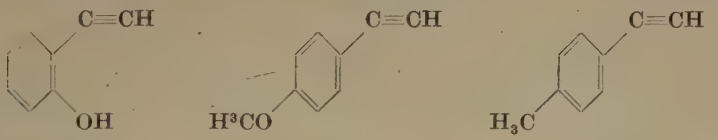
(Die Länge der Wasserstoffbrücke wurde bisher bei maximal 2,6 Å festgestellt.)

Wie schon eingangs erwähnt, müßte die C—C-Dreifachbindung polarisiert sein, was sich in einer Verschiebung der Absorptionsfrequenz dieser Bindung nach längeren Wellen bemerkbar machen könnte, wenn man nicht diese polare Form als bei ähnlich substituierten Acetylenen bereits vorliegend annimmt. Vergleicht man die C≡C-Frequenz von

Methylacetylen (I)[5], Phenylacetylen (II)[6], Vinylacetylen (III)[5] und o-Oxyphenylacetylen (IV) (Tabelle 16)



so sieht man eine Verschiebung nach längeren Wellen bei den Acetylenderivaten, die eine zur C—C-Dreifachbindung konjugierte C—C-Doppelbindung besitzen (II, III und IV). Diese Verschiebung deutet auf eine Bindungslockerung hin, die unter Umständen mit einer Ladungsänderung an den C-Atomen der Acetylengruppe zusammenhängen kann. Bei p-Substitution ist diese Verschiebung etwas geringer (Tabelle 16).



Über ähnliche Verschiebungen der Frequenz z. B. einer CO-Gruppe, die an einer Wasserstoffbrücke beteiligt ist, vgl. die Literatur[2].

Eine Beteiligung des Acetylenwasserstoffatoms an einer H-Brücke müßte sich in einer Verschiebung der ≡C—H-Bindungsfrequenz nach längeren Wellen im Vergleich zu Phenylacetylenen, die keine zu Wasserstoffbrücken befähigten Substituenten besitzen, kenntlich machen.

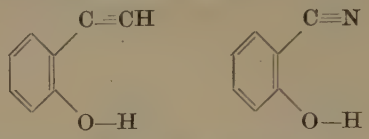
Sollte jedoch überhaupt keine innere H-Brücke vorliegen, dann könnte nur eine sterische Hinderung oder ein „Orthoeffekt" vorliegen. Orthoeffekte müßten sich aber auch an Phenolen zeigen, die in Orthostellung Substituenten tragen, die nicht zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt sind. Ein solches Beispiel könnte das o-Kresol sein[7].

[5] *H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson* und *J. R. Dangl*, Infrared Determination of Organic Structures. 1949.

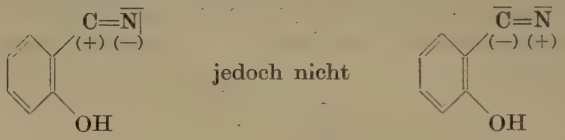
[6] *M. Bourguel* und *P. Daure*, C. R. Acad. Sci. Paris **190**, 1928 (1930); Bull. Soc. chim. France **47/48**, 1349 (1930). — *M. J. Murray* und *F. F. Cleveland*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2664 (1938); **61**, 3546 (1939); **62**, 3185 (1940). — *S. C. Stanford* und *W. Gordy*, ibid. **63**, 1094 (1941). — *H. W. Thompson* und *P. Torkington*, J. chem. Soc. London **1944**, 595, 597.

[7] *R. A. Friedel*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2881 (Juni 1951). Diese Veröffentlichung wurde uns erst nach Drucklegung der vorliegenden Arbeit bekannt.

Sterische Hinderung könnte dagegen beim o-Cyanphenol eintreten, welches wegen des großen Abstandes OH . . . N keine inneren Wasserstoffbrücken ausbilden kann, und dessen geometrischer Bau dem des o-Oxyphenylacetylens sehr ähnlich ist:



Eine unter Umständen mögliche Polarisierung der C≡N-Bindung kann wegen der größeren Elektronenaffinität des N-Atoms wohl nur in einer Vergrößerung der negativen Ladung an diesem Atom verlaufen. Das zur Ausbildung einer H-Brücke zum C-Atom notwendige einsame Elektronenpaar, oder wenigstens eine negative Ladung, kann infolgedessen nicht auftreten.



Eine Zusammenstellung der durchgeführten Messungen läßt folgende Tatsachen erkennen:

1. Die *Zähligkeitskurven* des o-Oxyphenylacetylens in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen die gleiche Steigung wie die Kurven nicht assoziierender Substanzen (Tabellen 1 bis 13, Abb. 1 und 2).

2. Der *Dampfdruck* von o-Oxyphenylacetylen liegt in der gleichen Größenordnung wie der von o-Nitrophenol. Er liegt höher als der Dampfdruck von o-Methoxyphenylacetylen (Tabelle 14).

3. Der *Siedepunkt* von o-Oxyphenylacetylen liegt niedriger als der seines Methyläthers, ein Verhalten, welches bei Phenolen mit innerer Wasserstoffbrücke anzutreffen ist (Tabelle 15).

4. Der Vergleich der *Infrarotspektren* ergibt eine geringe Verschiebung der starken OH-Bande von 2,76 μ nach 2,85 μ; diese wird durch Verdünnung weder verschoben, noch in ihrer Form (steile Flanken) oder Intensität verändert. Nur innermolekulare Wasserstoffbrücken werden durch Verdünnung nicht gelöst, daher tritt bei Verdünnung keine Änderung des Infrarotspektrums gegenüber dem der Reinsubstanz auf, vorausgesetzt, daß es zu keiner Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel kommt. Neben dieser Bande findet sich noch eine schwache Bande bei 2,76 μ. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem aus der Literatur über o-Chlorphenol[2] bekannt gewordenen Spektrum, bei dem die schwache Bande 2,77 μ der trans-Stellung und die starke 2,83 μ der cis-Stellung *(innere Fünfringbrücke)* des Hydroxylwasserstoffs zugeordnet wurde.

Die ≡C—H-Bande bleibt bei Verdünnung und veränderter Substitution am Benzolkern (—CH_3, —OCH_3 in o- oder p-Stellung statt o-OH) unverschoben; damit scheidet eine Beteiligung des Acetylenwasserstoffs an einer Wasserstoffbrücke aus (Tabellen 16 bis 18).

Die C≡C-Frequenz bleibt durch Substitution am Benzolkern und Verdünnung ebenfalls unverschoben (4,77 μ) (Tabellen 16 bis 18). Im Vergleich zu Acetylenen, deren Substituent R keine zur Dreifachbindung konjugierte Doppelbindung enthält (z. B. Methylacetylen), ist die C≡C-Bindungsfrequenz jedoch merklich nach längeren Wellen verschoben, so daß man bei diesen Substanzen eine gewisse Auflockerung und Polarisierung der Acetylenbindung annehmen kann.

R—C≡CH	(R = —CH_3, —H)	C≡C 4,64 μ
	(R = Vinyl-, Phenyl-)	C≡C 4,77 μ

Damit könnten die Bedingungen für eine innere Wasserstoffbrücke mit Ausbildung eines Fünfringes zum α-C-Atom der Acetylengruppe gegeben sein.

Ein Einfluß eines in o-Stellung zur OH-Gruppe stehenden Substituenten kann wohl vorhanden sein, doch dürfte seine Größe vernachlässigbar klein sein, wie an den Beispielen o-Kresol und o-Cyanphenol gezeigt werden kann.

Das o-Kresol verhält sich seiner Zähligkeitskurve nach (Tabellen 3, 12, Abb. 1 und 2) wie eine nicht assoziierende Substanz, sein Siedepunkt liegt aber höher als der seines Methyläthers (Tabelle 15) und das Infrarotspektrum zeigt deutliche, wenn auch schwache Assoziation[7] (Tabelle 20, Abb. 5).

o-Cyanphenol wäre wegen seines, dem o-Oxyphenylacetylen ähnlichen Baues nicht nur ein Beispiel für einen Orthoeffekt, sondern auch für eine sterische Hinderung der Hydroxylgruppe. Es zeigt jedoch ebenfalls normale Assoziation, wie aus der Siedepunktsübersicht (Tabelle 15) und dem Infrarotspektrum (Tabelle 21, Abb. 6) einwandfrei hervorgeht.

Auf Grund dieser Tatsachen dürfte es wahrscheinlich sein, daß beim o-Oxyphenylacetylen *eine bisher unbekannte Art von innerer Wasserstoffbrücke unter Ausbildung eines Fünfringes zum α-C-Atom der Acetylengruppe* vorliegt. Allerdings braucht, wie eine Diskussion mit Herrn Prof. *L. Ebert* ergab, die Wasserstoffbrücke nicht unbedingt zu einem bestimmten C-Atom der Acetylenbindung gerichtet zu sein, sondern kann lediglich durch die dieser Bindung eigene Elektronenverteilung bewirkt werden.

Es wurde schon seinerzeit darauf hingewiesen[1], daß das Silbersalz von o-Oxyphenylacetylen in wäßriger Aufschlämmung unter Belichtung wieder in Cumaron übergeht. Da es sich dabei um eine Ring-Ketten-

tautomerie handeln könnte, sind derzeit Untersuchungen im Gange, um festzustellen, ob eine solche Tautomerie tatsächlich vorliegt. Über die Ergebnisse werden wir später berichten.

Wir möchten noch an dieser Stelle Herrn Prof. *L. Ebert* herzlich danken, der uns durch sein liebenswürdiges Zurverfügungstellen des Ultrarotspektrographen des I. Chem. Institutes die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und Herrn Dr. *H. Tschamler*, der durch seine wertvollen Ratschläge und seine stets Hilfsbereitschaft wesentlich zum Gelingen unserer Arbeit beigetragen hat.

Experimenteller Teil.

Zähligkeiten.

(Unter teilweiser Mitarbeit von *R. Rautschka*.)

Lösungsmittel: Benzol $K = 5{,}07$, $M = \frac{s \cdot K}{\Delta_t \cdot L}$, Zähligkeit $f = \frac{\text{Ermitt. M}}{\text{Formel M}}$

Tabelle 1. o-Oxybenzaldehyd. $M = 122{,}12$, $L = 12{,}1113$ g.

	s	$\Delta_t°$	M	f	Mol/kg
1	0,1855	0,649	119,65	0,9798	0,1254
2	0,3705	1,241	124,97	1,023	0,2505
3	0,5562	1,831	127,16	1,041	0,3760

Tabelle 2. o-Methoxybenzaldehyd. $M = 136{,}14$, $L = 12{,}5522$ g.

1	0,1772	0,517	138,44	1,017	0,1037
2	0,3429	0,979	141,47	1,039	0,2006
3	0,5207	1,448	145,24	1,067	0,3047

Tabelle 3. o-Kresol. $M = 108{,}06$, $L = 11{,}56$ g.

1	0,1560	0,614	111,79	1,034	0,1249
2	0,3019	1,128	117,38	1,090	0,2417
3	0,4512	1,623	121,93	1,128	0,3612

Tabelle 4. m-Kresol. $M = 108{,}06$, $L = 10{,}85$ g.

1	0,1461	0,614	154,61	1,431	0,1148
2	0,2882	1,077	173,87	1,609	0,2458
3	0,4324	1,486	189,07	1,750	0,3688

Tabelle 5a. o-Oxyphenylacetylen. $M = 118{,}13$, $L = 12{,}2646$ g.

1	0,1572	0,573	113,41	0,960	0,1085
2	0,3185	1,132	116,31	0,985	0,2198
3	0,4796	1,681	117,94	0,998	0,3310

Tabelle 5b. o-Oxyphenylacetylen. $M = 118{,}13$, $L = 11{,}65$ g.

	s	$\Delta_t{}^0$	M	f	Mol/kg
1	0,1646	0,613	116,86	0,989	0,1196
2	0,3330	1,219	118,88	1,006	0,2419
3	0,5013	1,807	120,73	1,022	0,3643

Tabelle 6. o-Methoxyphenylacetylen. $M = 132{,}15$, $L = 12{,}1118$ g.

1	0,1662	0,553	125,81	0,952	0,1038
2	0,3303	1,085	127,43	0,964	0,2063
3	0,4952	1,614	128,43	0,972	0,3094

Lösungsmittel: Nitrobenzol, $K = 6{,}89$.

Tabelle 7. o-Nitrophenol. $M = 139{,}11$, $L = 17{,}0078$ g.

1	0,2077	0,600	140,23	1,008	0,0878
2	0,4139	1,145	146,45	1,053	0,1749
3	0,6167	1,659	150,59	1,082	0,2606

Tabelle 8. p-Nitrophenol. $M = 139{,}11$, $L = 16{,}8153$ g.

1	0,2081	0,497	171,56	1,233	0,0889
2	0,4154	0,837	203,35	1,462	0,1776
3	0,6253	1,120	228,76	1,644	0,2673

Tabelle 9. o-Oxybenzaldehyd. $M = 122{,}12$, $L = 16{,}7719$ g.

1	0,1845	0,647	117,15	0,960	0,0901
2	0,3676	1,255	120,33	0,985	0,1795
3	0,5465	1,846	121,62	0,996	0,2668

Tabelle 10. p-Oxybenzaldehyd.
$M = 122{,}12$, $L = 16{,}9725$ g ($+$ 15,8896 f. Nr. 2).

1	0,1985	0,496	162,46	1,330	0,0958
2	0,5984	0,705	177,96	1,457	0,1491
3	0,4006	0,867	187,57	1,536	0,1933

Tabelle 11. o-Oxyphenylacetylen. $M = 118{,}12$, $L = 16{,}7003$ g.

1	0,1623	0,579	115,65	0,979	0,0823
2	0,3237	1,112	120,09	1,017	0,1641
3	0,4848	1,644	121,66	1,030	0,2458
4	0,6446	2,161	123,06	1,042	0,3268

Lösungsmittel: Cyclohexan, $K = 20{,}2$.

Tabelle 12. o-Kresol.
$M = 108{,}06$, $L = 10{,}36$ g f. Nr. 1, 14,25 g f. Nr. 2 und 3.

	s	$\Delta_t{}^0$	M	f	Mol/kg
1	0,1661	2,034	159,22	1,473	0,1488
2	0,1659	1,601	146,89	1,359	0,1077
3	0,3275	2,518	184,37	1,706	0,2934

Tabelle 13. m-Kresol. $M = 108{,}06$, $L = 13{,}95$ g.

1	0,15525	1,115	201,62	1,866	0,1030
2	0,32055	1,611	288,12	2,666	0,2126

Tabelle 14. Dampfdrucke.
(Unter teilweiser Mitarbeit von *R. Rautschka*.)

	$t°$	p_{mm}	T
o-Oxyphenylacetylen	27,5	6,0	300,6
	34,0	7,5	307,1
	56,0	13,0	329,1
	77,0	20,7	350,1
	99,0	35,17	372,1
o-Methoxyphenylacetylen	24,0	3,5	297,1
	34,5	4,5	307,6
	56,0	8,0	329,1
	77,0	11,5	350,1
	98,0	19,0	371,1

Tabelle 15. Siedepunkte.

Substanz	Siedepunkt °C	mm	H-Brücke		
			keine	innere	zwischen molek.
o-Oxyäthylbenzol	195—197	760	—	—	×
o-Methoxyäthylbenzol	186—188	758	×	—	—
p-Oxyäthylbenzol	218—219	760	—	—	×
p-Methoxyäthylbenzol	199—200	760	×	—	—
o-Oxystyrol	93—94	12	—	—	×
p-Methoxystyrol	83—84	12	×	—	—
o-Oxyphenylacetylen	73—74	11	—	×	—
o-Methoxyphenylacetylen	93	10	×	—	—
o-Oxyacetophenon[2]	88—92	11	—	×	—
o-Methoxyacetophenon	120—121	13	×	—	—
p-Oxyacetophenon	147—148	3	—	—	×
p-Methoxyacetophenon	146—148	15	×	—	—
o-Oxybenzaldehyd	197	760	—	×	—
o-Methoxybenzaldehyd	243—244	760	×	—	—
p-Oxybenzaldehyd	sublimiert	—	—	—	×
p-Methoxybenzaldehyd	248—249	760	×	—	—
o-Nitrophenol[2]	214	760	—	×	—

Fortsetzung der Tabelle 15.

Substanz	Siedepunkt °C	mm	H-Brücke		
			keine	innere	zwischen molek.
o-Nitroanisol	273	760	×	—	—
p-Nitrophenol[2]	sublimiert	—	—	—	×
p-Nitroanisol	274	760	×	—	—
o-Chlorphenol[2]	175—176	760	—	×	—
o-Chloranisol	195—196	760	×	—	—
p-Chlorphenol	217	760	—	—	×
p-Chloranisol	197,7	759	×	—	—
o-Cyanphenol[2]	149	14	—	—	×
o-Cyanphenolmethyläther	140	18	×	—	—

Tabelle 16[8]. Infrarotspektren von o-Oxyphenylacetylen, o-Methoxyphenylacetylen, o-Methylphenylacetylen, p-Methoxyphenylacetylen und p-Methylphenylacetylen zwischen 2,60 μ bis 4,80 μ. Zahlenangaben in μ.

o-Oxyphenylacetylen 100%, Schichtdicke 0,025 mm	o-Methoxyphenylacetylen 100%, Schichtdicke 0,025 mm	o-Methylphenylacetylen 100%, Schichtdicke 0,025 mm
2,76 *sch* OH-trans-Bande	3,03 *s* ≡C—H	3,02 *s* ≡C—H
2,88 *s* OH-Fünfringbrücke	3,26 *m* C—H-Benzol	3,24 *s* C—H-Benzol
3,06 *s* ≡C—H	3,33 *m* CH_3	3,29 *s* C—H-Benzol
3,26 *s* CH-Benzol	3,39 *m* CH_3	3,38 *s* CH_3
4,77 *s* C≡C	3,51 *m* CH_3	3,45 *s* CH_3
	4,77 *m* C≡C	4,74 *m* C≡C

p-Methoxyphenylacetylen 100%, Schichtdicke 0,025 mm	p-Methylphenylacetylen 100%, Schichtdicke 0,025 mm
3,07 *s* ≡C—H	3,04 *s* ≡C—H
3,30 *s* C—H-Benzol	3,28 *s* C—H-Benzol
3,34 *s* C—H-Benzol	3,34 *s* C—H-Benzol
3,39 *s* CH_3	3,40 *s* CH_3
3,43 *s* CH_3	3,48 *s* CH_3
3,54 *s* CH_3	4,73 *s* C≡C
3,92 *m*	
4,75 *s* C≡C	

[8] Die Gesamtspektren sind in der Dissertation *H. Berbalk* enthalten (Technische Hochschule Wien, 1951).

Tabellen 17 bis 22. Ultrarotspektren im Bereich 2,70 μ bis 4,73 μ. Zahlenangaben in μ.

Tabelle 17.

o-Oxyphenylacetylen, Reinsubstanz (Messung I 0,025 mm, Messung II undefinierte Schichtdicke) bzw. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 2 mm).

Messung I	Messung II	0,5%	0,25%	0,1%	
—	2,76 *sch*	—	—	—	OH-trans-Form
2,87	2,85 *s*	2,83	2,83	2,83	OH-Fünfringbrücke
3,06	3,06 *s*	3,04	3,04	3,04	≡C—H
3,26	3,26 *s*	3,25	3,25	3,36	C—H-Benzol
—	—	3,29	3,28	—	C—H-Benzol

Tabelle 18.

p-Methylphenylacetylen, 1%ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 0,1 mm).

3,01	≡C—H
3,20	C—H-Benzol
3,41	CH_3
4,73	C≡C

Tabelle 19.

o-Oxybenzaldehyd, Reinsubstanz (Schichtdicke 0,025 mm) und 0,25%ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 2 mm).

Reinsubstanz	0,25%	
2,73	2,73	
3,03	3,03	OH-Brücke (innere)
3,14	3,14	C—H-Benzol
3,26	3,26	C—H-Benzol
3,52	3,53	
3,63	3,63	

Tabelle 20.

o-Kresol, Reinsubstanz (Schichtdicke: zwischen Platten) und 0,25%ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 2 mm).

Reinsubstanz	0,25%	
—	2,76	freie OH
2,91	—	OH-Brücke (zwischenmolekulare)
3,27	3,26	C—H-Benzol
3,30	3,30	C—H-Benzol
3,42	3,42	CH_3
3,50	3,49	CH_3

Tabelle 21.

o-Cyanphenol, Reinsubstanz (Schichtdicke: zwischen Platten) als Paste in Paraffinöl und 0,25%iger Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 2 mm).

Reinsubstanz	0,25%	
—	2,83	freie OH
3,03	3,03	OH-Brücke (zwischenmolekulare)
3,42	3,42	
3,50	3,52	

Tabelle 22.

Benzylalkohol, Reinsubstanz (Schichtdicke: zwischen Platten) und 0,5%ige und 0,25%ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 2 mm).

Reinsubstanz	0,5%	0,25%	
—	2,76	2,76	freie OH
2,83	2,87	—	OH-Brücke (zwischenmolekulare)
3,00	—	—	
3,26	3,26	3,26	C—H-Benzol
3,30	3,30	3,30	C—H-Benzol
3,42	3,42	3,42	CH_2
3,48	3,48	3,49	CH_2

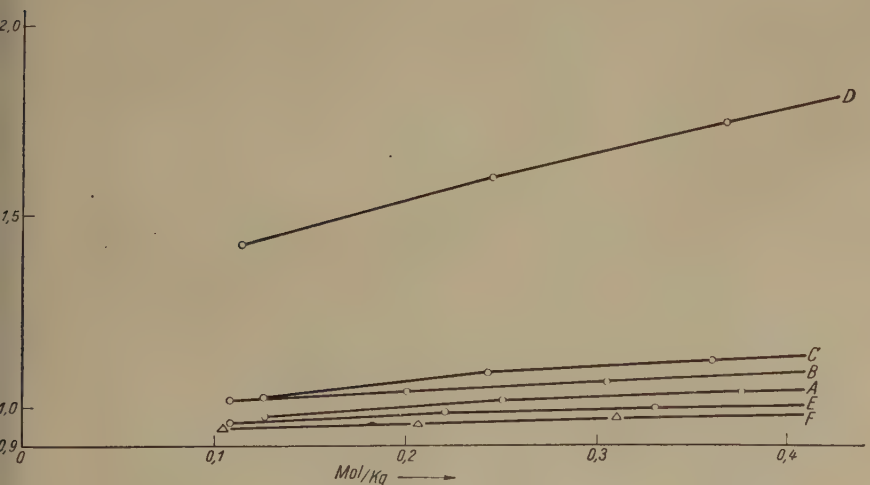


Abb. 1. Zähligkeitskurven. Lösungsmittel: Benzol.

A. o-Oxybenzaldehyd.
B. o-Methoxybenzaldehyd.
C. o-Kresol.
D. m-Kresol.
E. o-Oxyphenylacetylen.
F. o-Methoxyphenylacetylen.

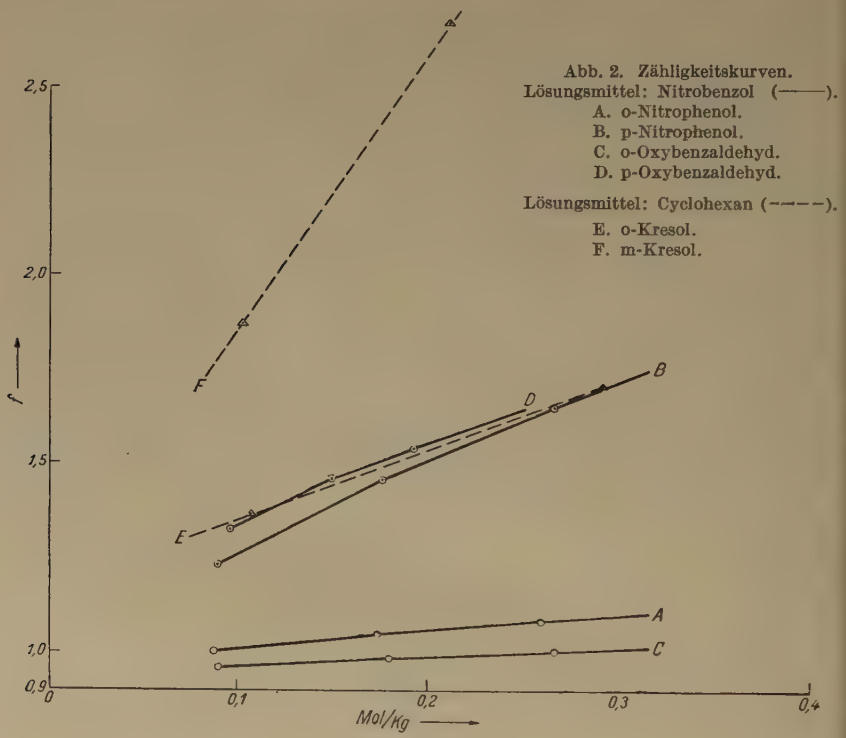


Abb. 2. Zähligkeitskurven.
Lösungsmittel: Nitrobenzol (———).
A. o-Nitrophenol.
B. p-Nitrophenol.
C. o-Oxybenzaldehyd.
D. p-Oxybenzaldehyd.
Lösungsmittel: Cyclohexan (– – – –).
E. o-Kresol.
F. m-Kresol.

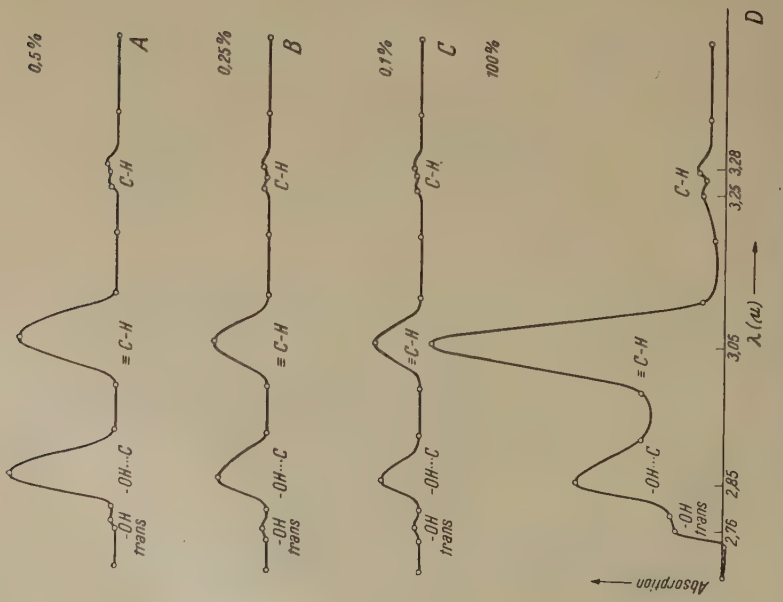


Abb. 3. o-Oxyphenylacetylen.

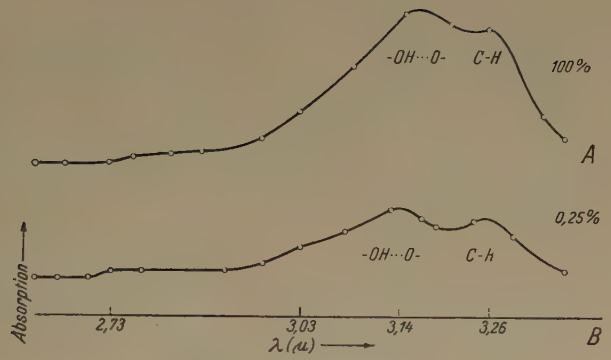


Abb. 4. o-Oxybenzaldehyd.

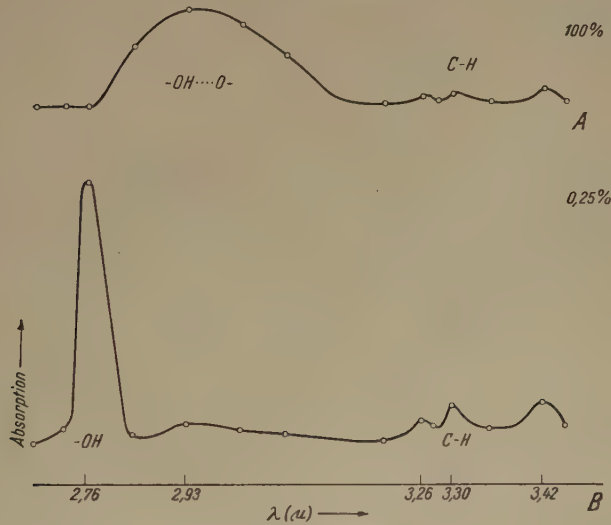


Abb. 5. o-Kresol.

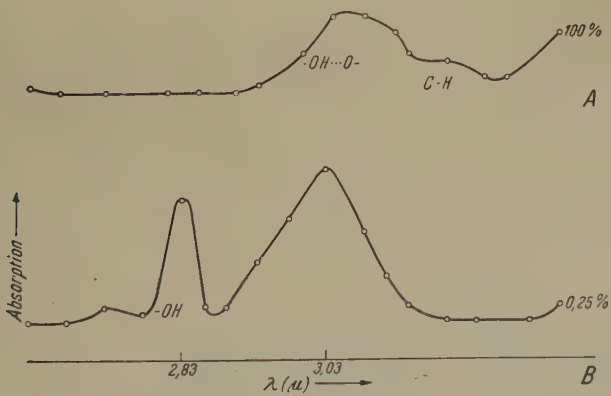


Abb. 6. o-Cyanphenol.

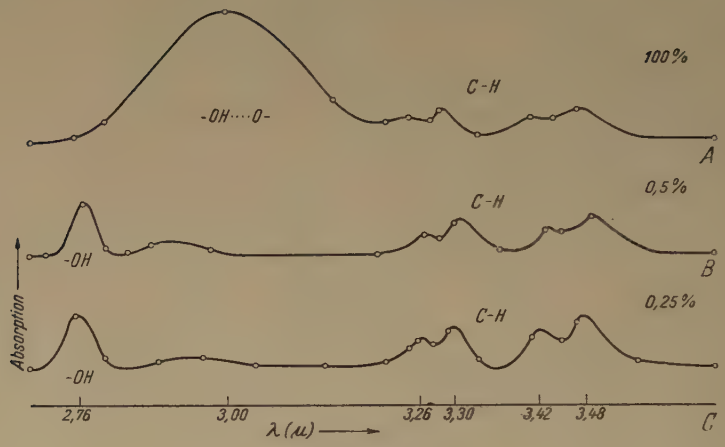


Abb. 7. Benzylalkohol.

Darstellung der zur Spektrographie verwendeten Präparate.

1. o-Methylphenylacetylen (IV) aus o-Methylacetophenon (I) über o-Methyl-α,α′-dichloracetophenon (II) und o-Methyl-α-chlorstyrol (III).

I. Aus Benzylchlorid und Magnesium zu Benzylmagnesiumchlorid, Umsetzungen mit Acetylchlorid, Ausbeute 40% d. Th., $Sdp._{10}$ 85 bis 87°[9].

II. Aus o-Methylacetophenon und Phosphorpentachlorid. Ausbeute 55,9% d. Th. Wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht rein dargestellt[10].

III. Aus o-Methyl-α,α′-dichloracetophenon mit alkohol. Kalilauge. Keine weitere Reinigung.

IV. Aus o-Methyl-α-chlorstyrol mit Pyridin-Natrium[11], 5 Stdn. bei 160 bis 170°, Ausbeute gering, $Sdp._{12}$ 35 bis 39°.

2. p-Methylphenylacetylen (IV) aus p-Methylacetophenon (I) über p-Methyl-α′,α′-dichloracetophenon (II) und p-Methyl-α-chlorstyrol (III).

I. Aus Toluol und Acetylchlorid. Ausbeute 59,5% d. Th. $Sdp._{10}$ 97 bis 98°.

II. Aus p-Methylacetophenon und PCl_5. Ausbeute 67% d. Th. an Rohprodukt[10].

III. Aus p-Methyl-α,α′-dichloracetophenon mit alkohol. KOH. Keine weitere Reinigung.

IV. Aus p-Methyl-α-chlorstyrol und Natriumamid in Petroleum (Sdp. etwa 160°). Ausbeute gut. Reinigung über das Silbersalz. $Sdp._{11}$ 52°[10, 12].

3. p-Methylphenylacetylen (IV) aus p-Methylzimtsäure (I) über p-Methylphenyldibrompropionsäure (II) und p-Methylphenylpropiolsäure (III).

I. Aus p-Tolylaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Ausbeute 58,3% d. Th. Schmp. 198°[13].

---

[9] *J. F. Norris* und *B. M. Sturgis*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1413 (1939).
[10] *V. Prey* und *G. Pieh*, Mh. Chem. **80**, 790 (1949).
[11] Darüber wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.
[12] *M. Bourguel*, Ann. Chimie (X) **3**, 228 (1925).
[13] *V. Hanzlik* und *A. Bianchi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1289 (1899).

IIa. Aus p-Methylzimtsäure und Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (die p-Methylzimtsäure ist in CCl_4 schlecht löslich)[14].

IIb. Besser über den p-Methylzimtsäuremethylester (aus p-Methylzimtsäure und Dimethylsulfat, Schmp. 57 bis 58°) und Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff. Ziemlich löslich in CCl_4, weiße Kristalle[14].

III. Aus p-Methylphenyldibrompropionsäuremethylester mit 25%iger KOH in Methanol. Ausbeute gut. Weiße Kristalle, Schmp. 120° (Lit. Schmp. 148° u. Zers.).

IV. Aus p-Methylphenylpropiolsäure durch Decarboxylierung in Anilin[15] oder besser durch Wasserdampfdestillation des grünen Kupfersalzes[16]. Ausbeute gut. Farbloses Öl, $Sdp._{11}$ 52°. Flüchtig mit Äther.

4. o-Methoxyphenylacetylen (V) aus o-Methoxybenzaldehyd (I) über o-Methoxyzimtsäure (II), o-Methoxyphenyldibrompropionsäureäthylester (III) und o-Methoxyphenylpropiolsäure (IV).

I. Aus Salicylaldehyd und Dimethylsulfat. Ausbeute 69% d. Th. $Sdp._{760}$ 239°[17].

II. Aus o-Methoxybenzaldehyd und Malonsäure in alkohol. Ammoniaklösung. Ausbeute 43,1% d. Th. Nadeln aus Alkohol, Schmp. 183°. Wenig löslich in heißem Wasser[18].

III. Aus o-Methoxyzimtsäureäthylester (aus o-Methoxyzimtsäure, Alkohol und HCl, große Tafeln, $Sdp._{18}$ 172°, Ausbeute 70% d. Th.) und Brom in Äther unter Kühlung. Weiße Kristalle, in der Hitze Zersetzung. Ausbeute 100% d. Th.

IV. Aus o-Methoxyphenyldibrompropionsäureäthylester und alkohol. KOH. Ausbeute 70% d. Th., weiße Kristalle[19].

V. Aus o-Methoxyphenylpropiolsäure durch Wasserdampfdestillation des Kupfersalzes. Ausbeute 48% d. Th. $Sdp._{11}$ 91°[20].

5. o-Methoxyphenylacetylen (VI) aus Phenylacetat (I) über o-Oxyacetophenon (II), o-Methoxyacetophenon (III), o-Methoxy-α,α'-dichloräthylbenzol (IV) und o-Methoxy-α-chlorstyrol (V).

I. Phenylacetat: Aus Phenol und Essigsäureanhydrid. Ausbeute 94% d. Th. $Sdp._{760}$ 195°[21].

II. Aus Phenylacetat durch Umlagerung mit Aluminiumchlorid. Ausbeute 35% d. Th. $Sdp._{11}$ 88 bis 92°[21].

III. Aus o-Oxyacetophenon mit p-Toluolsulfosäuremethylester in alkalischer Lösung. Ausbeute 44,6% d. Th. $Sdp._{11,5}$ 113 bis 115°[22].

IV. Aus o-Methoxyacetophenon und Phosphorpentachlorid. Ausbeute an Rohprodukt 95% d. Th. zersetzlich.

V. Aus o-Methoxy-α,α'-dichloräthylbenzol mit alkohol. KOH. Ausbeute etwa 95% d. Th. an Rohprodukt. Keine weitere Reinigung.

---

[14] *M. Reimer*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2510 (1942).
[15] *L. Gattermann*, Liebigs Ann. Chem. **347**, 359 (1906).
[16] *F. Straub*, Liebigs Ann. Chem. **342**, 221 (1901).
[17] *C. Hell* und *A. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1676 (1905).
[18] *E. Knoevenagl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2606 (1898).
[19] *T. Curtius* und *E. Kenngott*, Liebigs Ann. Chem. **463**, 83 (1928).
[20] *E. Bergmann* und *A. Bondi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 278 (1933).
[21] *J. Meisenheimer* und *C. H. Chou*, Liebigs Ann. Chem. **539**, 83 (1939).
[22] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 452 (1951).

VI. Aus o-Methoxy-α-chlorstyrol und Natriumamid in Petroleum vom Sdp. 200°. Ausbeute 16% d. Th. $Sdp._{11}$ 94,5 bis 96°.

6. p-Methoxyphenylacetylen (VIII) aus p-Nitrobenzaldehyd (I) über p-Aminobenzaldehyd (II), p-Oxybenzaldehyd (III), p-Methoxybenzaldehyd (IVa und IVb), p-Methoxyzimtsäure (V), p-Methoxyphenyldibrompropionsäure (VI) und p-Methoxybromstyrol (VII).

I. Aus p-Nitrotoluol mit CrO_3 in Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Ausbeute 20% d. Th. Schmp. 101° (Rohprodukt)[23].

II. Aus p-Nitrobenzaldehyd und Natriumbisulfit. Ausbeute 92% d. Th. Schmp. 68°[24].

Oder aus p-Nitrobenzaldehyd und Schwefelblume in Natronlauge. Ausbeute 75% d. Th. Schmp. 65° (Rohprodukt)[25].

III. Aus p-Aminobenzaldehyd und Natriumnitrit und Verkochen. Ausbeute schlecht, da starke Verharzung. Schmp. 114°[26].

IVa. Aus p-Oxybenzaldehyd durch Methylierung mit Dimethylsulfat. Ausbeute 90% d. Th. $Sdp._{760}$ 247°.

IVb. Aus Anethol mit Kaliumbichromat. Ausbeute 50% d. Th. $Sdp._{9}$ 112 bis 114°[27].

V. Aus Anisaldehyd und Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Ausbeute 15% d. Th.[28].

Oder aus Anisaldehyd, Malonsäure, Pyridin und Piperidin. Ausbeute 91% d. Th. Schmp. 170,5°, weiße Kristalle[29].

VI. Aus p-Methoxyzimtsäure und Brom in Eisessig. Ausbeute gut. Schmp. 140 bis 145° u. Zers. (Rohprodukt).

VII. Aus p-Methoxyphenyldibrompropionsäure und alkohol. oder wäßr. KOH. Ausbeute gut, Blättchen aus Alkohol, Schmp. 55 bis 56°, $Sdp._{12}$ 145 bis 147°[30].

VIII. Aus p-Methoxybromstyrol und absol. alkohol. KOH am Ölbad, 8 Stdn. Ausbeute nach wiederholter Spaltung des bei der Destillation teilweise zurückerhaltenen Ausgangsproduktes 85% d. Th. $Sdp._{11}$ 87 bis 91°, Schmp. 28,5°[31].

Anmerkung: Mit Natriumamid nach *M. Bourguel*[3] ist die Ausbeute wesentlich schlechter.

7. p-Methoxyphenylacetylen (V) aus p-Oxyacetophenon (I) über p-Methoxyacetophenon (II), p-Methoxy-ω,α′-dichloräthylbenzol (III) und p-Methoxy-α-chlorstyrol (IV).

I. Aus Phenolacetat (siehe 5/I) und Aluminiumchlorid neben o-Oxyacetophenon. Ausbeute 50% d. Th. Schmp. 107° aus Alkohol[21].

[23] *J. Thiele* und *E. Winter*, Liebigs Ann. Chem. **311**, 356 (1900).
[24] *P. Cohn* und *L. Springer*, Mh. Chem. **24**, 88 (1903).
[25] Brit. P. 86874; Frdl. **4**, 136.
[26] *R. Walther* und *W. Bretschneider*, J. prakt. Chem. (2) **57**, 538 (1898).
[27] *A. Rossel*, Liebigs Ann. Chem. **151**, 28 (1869).
[28] *A. Wagner*, Die Aldehyde.
[29] *R. Adams*, Organic Reactions, Bd. I, S. 210. 1947.
[30] *G. Eigel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2537 (1887).
[31] *W. Manchot*, Liebigs Ann. Chem. **387**, 283 (1912).

II. Aus p-Oxyacetophenon und p-Toluolsulfosäuremethylester. Ausbeute 73% d. Th. Schmp. 38°, $Sdp._{12}$ 133 bis 136°[22].

III. Aus p-Methoxyacetophenon und Phosphorpentachlorid. Ausbeute 70% d. Th. an Rohprodukt, welches wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht weiter gereinigt wurde.

IV. Aus p-Methoxy-α,α'-dichloräthylbenzol und alkohol. KOH. Ausbeute 99% d. Th. an Rohprodukt, welches nicht weiter gereinigt wurde.

V. Aus p-Methoxy-α-chlorstyrol und Natriumamid in Petroleum.

8. p-Oxyphenylacetylen aus p-Methoxyphenylacetylen und Pyridin-Natrium konnte wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge Ausgangsmaterial nicht als Reinsubstanz isoliert werden. Aus der ätherischen Lösung des p-Oxyphenylacetylens konnte mit Silbernitrat ein gelber Niederschlag erhalten werden, was zusammen mit der Löslichkeit in Alkali auf die Anwesenheit von p-Oxyphenylacetylen schließen läßt.

x-Arylsulfonsäure-[β,β,β-trichlor-α-(x-aryl)]-äthylester.

I. Mitteilung.

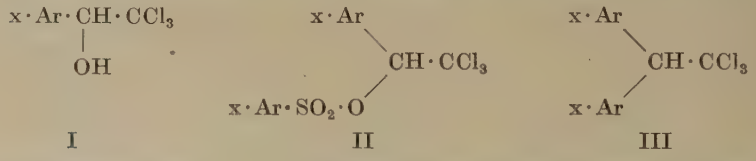
Von

R. Riemschneider[1].

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 24. Sept. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Die als Zwischenprodukte der *Baeyer*-Kondensation[2] angesehenen β,β,β-Trichlor-α-[x-aryl]-äthanole[3] (I) reagieren in Gegenwart von anorganischen und organischen Basen mit Arylsulfochloriden unter Bildung von x-Arylsulfonsäure-[β,β,β-trichlor-α-(x-aryl)]-äthylestern (II). Da die II-Verbindungen konstitutionell den β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[x-aryl]-äthanen (DDT-Körpern) (III) nahestehen, haben wir eine größere Anzahl von II-Verbindungen synthetisiert und ihre toxikologischen Eigenschaften gegenüber Insekten, Warm- und Kaltblütern untersucht. Einige der synthetisierten II-Körper sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Aufgenommen wurde auch das unter den Bedingungen der *Baeyer*-Kondensation aus Mesitylen und Chloral erhaltene Kondensationsprodukt $C_{20}H_{23}O_3Cl_3S$ (IV), das wir nach vorläufigen Untersuchungen ebenfalls als II-Körper ansprechen (Tabelle 1, laufende Nr. 7).



I II III

x = Substituent(en), z. B. H, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy, OH und bzw. oder NO_2.

---

[1] Anschrift des Verfassers: Berlin-Nikolassee, Hohenzollernplatz 1.

[2] Worunter man im allgemeinen die Umsetzung von Aromaten mit Chloral bzw. Dichloracetal in Gegenwart von Schwefelsäure versteht. Vgl. *H. L. Haller* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1591 (1945). — *A. Baeyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **5**, 1094 (1872).

[3] Über die zur Herstellung von I verwendeten Verfahren vgl. Mh. Chem. **82**, 600 (1951).

[4] Sämtliche Temperaturangaben in Celsius-Graden.

Tabelle 1. x-Arylsulfonsäure-[β,β,β-trichlor-α-(x-aryl)]-äthylester (II).

Lfd. Nr.	II-Derivat aus	Ausbeute %	Schmp. °C	Elementaranalysen % C ber.	% C gef.	% H ber.	% H gef.	% Cl ber.	% Cl gef.	KOH-Verbrauch in Mol auf 1 Mol II-Körper in 0,1-n. äthylalk. Lsg[6].
1	β,β,β-Trichlor-α-phenyl-äthanol (VI) und Benzolsulfochlorid[7]	64[5]	116—117	46,0	46,8	3,01	3,45	—	—	4,3
2	VI und 4-Methyl-benzolsulfochlorid[8]	36[5]	131—132	47,4	47,6	3,43	3,57	28,1	28,2	4,0—4,2
3	VI und 4-Äthyl-benzolsulfochlorid[9]	61[5]	126—127	48,8	48,6	3,81	3,77	—	—	4,1—4,2
4	VI und 2,4,6-Trimethyl-benzolsulfochlorid[10]	40[5]	107—108	50,1	50,3	4,17	4,39	26,1	26,5	2,8
5	VI und β-Naphthylsulfochlorid[11]	38[5]	169—171	52,0	52,5	3,13	3,31	—	—	nicht untersucht
6	β,β,β-Trichlor-α-[3,4-dichlor-phenyl]-äthanol[12] und Benzolsulfochlorid	37[5]	106—107	38,7	38,9	2,07	2,17	40,8	40,0	4,3
7	Mesitylen und Chloralhydrat	10[13]	140	53,4	53,0	5,20	5,50	23,7	24,9	0[14]

[5] Rohprodukt, erhalten nach dem Pyridinverfahren (Vers. 1b), das im allgemeinen etwas größere Ausbeuten als das Kalilaugeverfahren (Vers. 1a) liefert.

[6] Versuchsdauer 16 Stdn.; Temperatur 20°.

[7] Sdp.$_{12}$: 120 bis 125°.

[8] Handelspräparat.

[9] Schmp. 12°.

[10] Schmp. 56 bis 57°.

[11] Schmp. 76 bis 77°.

[12] Herstellungsvorschriften: Mh. Chem. 82, 600 (1951).

[13] Nach Vers. 2. — Bei der Umsetzung von Mesitylen und Chloralhydrat in Gegenwart von Chlorsulfonsäure (Versuchsbedingungen: l. c. Fußnote 15, S. 665) wurde nicht IV, sondern nur Mesitylensulfosäure erhalten.

[14] Erst bei 4stündigem Kochen mit 2½%iger äthylalkohol. Kalilauge am Rückfluß wird IV angegriffen. — Interessant ist das Verhalten von IV beim Kochen mit Zn in Alkohol.

Die in Tabelle 1 aufgeführten II-Derivate der laufenden Nr. 1, 2, 3 nnd 6 verbrauchen bei 16stündiger Einwirkung von 0,1 n. äthylalkohol. Kalilauge bei 20°[4] auf 1 Mol ~ 4 Mol KOH, während IV (Tabelle 1, laufende Nr. 7) sich als völlig stabil erweist und der unter laufender Nr. 4 genannte Mesitylsulfonsäure-[β,β,β-trichlor-α-phenyl]-äthylester (V) unter den gleichen Versuchsbedingungen etwas weniger als 3 Mol KOH verbraucht. IV wird erst bei 4stündigem Kochen mit $2^1/_2$%iger äthylalkohol. Kalilauge am Rückfluß aufgespalten (1,7%ige Lauge greift IV unter diesen Bedingungen noch nicht an). Wenn wir die in Tabelle 1 genannten Verbindungen der lfd. Nr. 1 bis 5 länger als 16 Stdn. mit 0,1 n. äthylalkohol. Kalilauge bei 20° stehen lassen, werden nur wenig mehr als 4 Mol KOH umgesetzt. Die hier beobachtete größere Alkalistabilität von V und vor allem IV gegenüber den anderen II-Körpern dürfte mit der Anwesenheit und der Zahl der o-ständigen Substituenten zusammenhängen. Eine gewisse Parallele finden wir bei den III-Verbindungen: o,o'-DDT ist 2300mal alkalibeständiger als p,p'-DDT[15].

Die in der Tabelle 1 genannten II-Verbindungen zeigten im Petrischalen-Filmtest[16] gegenüber *Drosophila melanogaster* M. bei Anwendung von 0,2 mg-Schale in 300 Min. keine kontakt-insektizide Wirksamkeit.

Über Synthese und Eigenschaften der 61 bisher von uns synthetisierten II-Körper sowie über die zur Zeit noch nicht ganz gesicherte Konstitution von IV wird ausführlich in Mitteilung II und III berichtet werden.

Experimenteller Teil[17].

Versuch 1. Umsetzung von β,β,β-Trichlor-α-phenyl-äthanol (VI) mit aromatischen Sulfochloriden.

a) Kalilaugeverfahren. 1,0 g VI (Sdp.$_{15}$: 145°), 1,0 g Benzolsulfochlorid (Sdp.$_{12}$: 120 bis 125°) und 10 ccm 30%iger Kalilauge wurden unter Schütteln zusammengegeben und 60 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde in 60 ccm Wasser gegossen, filtriert, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser gewaschen und aus Äthylalkohol umkristallisiert. Ausbeute bis zu 50% d. Th.

b) Pyridinverfahren. 1,0 g VI und 1,0 g p-Toluolsulfochlorid wurden in 5 ccm trockenem Pyridin 5 Min. erhitzt und nach einigem Stehen in 60 ccm Wasser gegossen, abfiltriert und nach Wasserwäsche umkristallisiert. Ausbeute bis zu 70% d. Th.

---

[15] *R. Riemschneider*, Gazz. chim. Ital. **78**, 821 (1948) und 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie" **1950**, S. 682.

[16] Beschreibung der Methodik: *R. Riemschneider*, Anz. Schädlingskunde **23**, 148 (1950); vgl. auch Pharmaz. **3**, 508 (1948).

[17] Verfasser dankt Herrn cand. chem. *F. Wilhelmi* und Herrn *R. Martin* für ihre Mitarbeit bei den chemischen, Frl. *E. Schölzel* für die Durchführung der toxikologischen Untersuchungen.

Versuch 2. Umsetzung von Mesitylen mit Chloral in Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Eisessig[18].

Zu 48 g Mesitylen und 34 g Chloralhydrat wurde bei 20° im Verlauf von 60 Min. ein Gemisch von 240 ccm 94%iger Schwefelsäure (1,832) und 40 ccm Eisessig[19] unter Rühren zugetropft und nach weiteren 100 Min. das über dem Kondensationsprodukt stehende Schwefelsäure-Eisessig-Gemisch abgegossen[20]. Reaktionstemp. 15 bis 20°. Nach gründlicher Wasser-, Bikarbonat- und Wasserwäsche wurde IV aus wenig heißem 96%igem Äthylalkohol 4mal umkristallisiert. Ausbeute an IV vom Schmp. 140° zirka 10%. — Aus dem Schwefelsäure-Eisessig-Gemisch konnte Mesitylensulfonsäure vom Schmp. 77° abgetrennt werden. IV ist leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Äthylalkohol.

$C_{20}H_{23}O_3Cl_3S$. Ber. S 7,10 (vgl. auch Tabelle 1, lfd. Nr. 7).
Gef. S 7,14.

Versuch 3. Herstellung von β,β,β-Trichlor-α-phenyl-äthanol (VI).

Zu 12,8 g Magnesiumspäne und einigen Körnchen Jod wurden 50 ccm einer Mischung von 80 g Brombenzol und 200 ccm trockenem Äther getropft und die Reaktion in Gang gebracht. Der Rest der Lösung wurde innerhalb 100 Min. hinzugegeben und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Unter guter Kühlung wurden dann 100 g Chloral in 100 ccm Äther hinzugegeben, nach erneutem Kochen am Rückfluß das abgekühlte Reaktionsprodukt mit 150 g Eis [und 40 ccm konz. Salzsäure (1,19)[21]] zersetzt und nach Waschen mit Wasser, Bikarbonatlösung, Wasser und Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. destilliert. Ausbeute: 68 g VI vom Sdp.$_{15}$: 145° (61% d. Th.).

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

---

[18] Die von *M. Reich* in ihrer Dissertation über die Herstellung eines Mesitylen-Chloralhydrat-Kondensationsproduktes vom Schmp. 104° gemachten Angaben ließen sich *nicht* bestätigen.

[19] Erhöhung der Menge an Eisessig erschwert die Aufarbeitung. Bei Anwendung von 240 ccm Schwefelsäure (1,832) und 120 ccm Eisessig entsteht IV nicht mehr.

[20] Abstellen des Rührers nach 150 Min.

[21] Die Zugabe der Salzsäure erfolgt, um Magnesiumhydroxyd aufzulösen.

Über die maßanalytische Bestimmung von Molybdän.

Von

E. Gagliardi und W. Pilz.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 28. Sept. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Bei der Arbeit über die Abscheidung von Mo als MoS_3 mit einem organischen Sulfidfällungsmittel sollte Molybdän, ausgehend vom Sulfid oder Oxyd, maßanalytisch bestimmt werden, da eine gravimetrische Bestimmung infolge der zu langen Zeitdauer nicht vorteilhaft schien. Es sollte, aufbauend auf Bekanntes, eine neue Methode ausgearbeitet werden, die einerseits der neuen Materiallage Rechnung trägt, anderseits aber analytisch genau und rasch durchführbar sein mußte.

Ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Molybdän wurde von *C. Schindler*[1] angegeben. Der Autor verwendet Bleiacetat als Fällungsmittel und erkennt den Endpunkt durch Tüpfeln mit Tanninlösung, bzw. titriert einen Überschuß an Bleiacetat mit Molybdänlösung zurück. Dabei ist aber der Endpunkt nur unsicher feststellbar. Deshalb scheidet sie hier aus. Die umgekehrte Methode (Bestimmung von Blei mit Molybdat) ist heute noch in Gebrauch[2].

Die anderen Methoden zur maßanalytischen Bestimmung von Molybdän laufen alle darauf hinaus, 6wertiges farbloses Mo zu 3wertigem grünen zu reduzieren und dasselbe mit Permanganat wieder rückzuoxydieren. Da das 6wertige Molybdation farblos ist, läßt sich der Endpunkt scharf erkennen und aus der Menge des verbrauchten Permanganats kann auf die ursprüngliche Menge an Molybdän geschlossen werden.

Das Prinzip dieser Methode geht auf *F. Pisani*[3] zurück. In der Folge-

[1] Z. analyt. Chem. **27**, 137 (1888).

[2] Vgl. *Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, S. 630. 1927.

[3] C. R. Acad. Sci. Paris **59**, 301 (1864); Z. analyt. Chem. **4**, 420 (1865).

zeit haben sich viele Analytiker mit diesem Verfahren beschäftigt, besonders *J. Kassler*[4] und *G. G. Reißaus*[5]. Die Arbeiten der beiden letztgenannten Autoren wurden von *Th. Döring*[6] kritisch untersucht. Als Ergebnis wurden beide Methoden empfohlen.

Kassler und *Reißaus* verwenden zur Reduktion Zink in Granalien verschiedener Größe. *E. Carriere* und *R. Lautie*[7] verwenden Zinkdraht, müssen aber bei der nachfolgenden Filtration über Zink und der Titration mit Permanganat in ständiger CO_2-Atmosphäre arbeiten.

G. Scagliarini und *P. Pratesi*[8] erreichen eine Reduktion nur zur 5wertigen Stufe mit Kupfer. *K. Someya*[9] erreicht Reduktion von MoO_3 zu Mo_2O_3 mit Blei-, Wismut-, Zink- und Cadmiumamalgamen.

Kassler beschreibt eine Reduktion im offenen Gefäß. Nach mehreren Versuchen konnte er nur „Zink, chem. rein, grob. pulv." der Fa. *Merck* mit garantiertem Eisengehalt von max. 0,01% verwenden. Dieses Zink ähnelt einem grob gepulvertem Roheisen vor dem Durchsieben. Zinkstaub wurde verworfen. Die Reduktion erfolgt in stark schwefelsaurer Lösung (auf 300 ml Lösung 40 ml H_2SO_4 1 : 1) bei Siedehitze in 15 Min. Dann wird der Reduktionskolben mit einem Bunsenventil oder mit einem Aufsatz nach *A. Contat* und *H. Göckel* (Füllung 10%iges $NaHCO_3$) versehen und rasch abgekühlt. Nun wird durch einen langhalsigen Trichter, der mit Glaswolle und Glaskugeln gefüllt ist, filtriert. Der Trichterhals mündet unterhalb der Oberfläche von ausgekochtem Wasser, das sich in einem daruntergestellten Becherglas befindet. Es wird dann in der üblichen Weise mit Permanganat titriert. Der Zeitbedarf beträgt 25 bis 30 Min. Es muß eine Leerprobe gemacht werden, um den Eisengehalt des Zinks festzustellen. Die für das Eisen verbrauchte Menge Permanganat wird vor der Berechnung des Molybdäns in Abzug gebracht. Die zugesetzte Zinkmenge muß dann naturgemäß eingewogen werden. Es wurde für verschiedene Molybdänmengen immer dieselbe Menge an Zink (10 g) verwendet (Mo 25 bis 250 mg). *Kassler* prüfte dieses Verfahren auch an Stählen, denen Molybdän zugesetzt wurde, und benötigte für eine Einzelbestimmung 50 bis 60 Min.

Döring[6], der diese Methode zusammen mit *R. Hubrig* überprüfte, konnte das von *Kassler* verwendete Zink 1930 nicht mehr erhalten; er verwendete deshalb geraspeltes Zink der Fa. *Merck* und kam zu guten Ergebnissen, wenn auch die Abweichungen etwas größer sind als die von *Kassler* angegebenen. Versuche mit anderem, etwas gröberen Zink ergaben Fehlbeträge von 7,5 bis 8,7%. Auch weist *Döring* auf die Notwendigkeit hin, Filtration und Titration so schnell als möglich vorzunehmen.

Es zeigt sich also, daß die Form des Zinks und ebenso die Schnelligkeit von Titration und Filtration ausschlaggebend für die Genauigkeit der Methode sind.

Reißaus[10] beschreibt die in den USA als Standardmethode bestehende Reduktion im *Jones*-Reduktor. Dieser besteht aus einem 55 cm hohen

---

[4] Z. analyt. Chem. **75**, 457 (1928).
[5] Metall u. Erz **21**, 118 (1924); Z. analyt. Chem. **66**, 50 (1925).
[6] Z. analyt. Chem. **82**, 193 (1930).
[7] C. R. Acad. Sci. Paris **194**, 1167 (1932); Z. analyt. Chem. **98**, 374 (1934).
[8] Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (6) **14**, 298 (1931); Z. analyt. Chem. **98**, 144 (1934).
[9] Z. anorg. allg. Chem. **145**, 168 (1925); Z. analyt. Chem. **85**, 197 (1931).
[10] Vgl. Z. analyt. Chem. **67**, 154 (1925/26).

Glasrohr von 2 cm lichter Weite, dem oben ein Kolben von 250 ml Fassungsraum angeschmolzen ist, während sich am unteren Ende, durch einen eingeschliffenen Glashahn verbunden, ein 35 bis 40 cm langes Auslaufrohr befindet. Das obere Rohr wird mit Zink gefüllt. *Döring* verwendet chemisch reines Zink in Form kleiner Blättchen.

Der Reduktor wird zunächst mit 6%iger Schwefelsäure gefüllt (bei 70 bis 80° „angeätzt"), dann wird die saure Molybdänlösung durchgeschleust und schließlich mit Wasser nachgewaschen. Alle Lösungen kommen bei einer Temperatur von 70 bis 80° in den Reduktor und werden unter ausgekochtem Wasser, das mit CO_2 gesättigt ist, aufgefangen. Schließlich wird im Kohlensäurestrom mit Permanganat titriert.

Es müssen Leerproben gemacht werden, um festzustellen, wieviel Permanganat vom Eisen (aus dem Zink) verbraucht wird. Diese Menge wird vor der Berechnung abgezogen.

Diese Methode wurde von *D. L. Randall*[11] dahingehend verbessert, daß die reduzierte grüne Molybdänlösung unter einer Lösung von Ferriammonalaun, die Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält, aufgefangen wird. Das 3wertige Molybdän geht dabei, wenigstens teilweise, in seine braune höhere Oxydationsstufe über, während die äquivalente Menge Eisen(III)-ion zu Eisen(II)-ion reduziert wird. Es stellt sich also derselbe Verbrauch an Permanganat ein wie bei der direkten Titration des Molybdänsesquioxydes. Das Verfahren hat den Vorteil, daß das lästige Arbeiten unter Luftabschluß wegfällt; außerdem braucht man keine Oxydation zu befürchten, auch wenn man die Lösung vor der Titration einige Zeit stehen läßt. (Nach *Döring* ist in 4 bis 5 Stdn. noch keine Veränderung eingetreten.)

Döring fand bei der Überprüfung, daß die Methode ausgezeichnete Werte liefere. Der Zeitbedarf pro Bestimmung beträgt 40 Min.

Experimentelle Überprüfung der bekannten Methoden.

Zunächst wurde die Methode von *Kassler* geprüft. Eine Überprüfung erscheint deshalb gerechtfertigt, weil es nicht möglich war, das vom Autor angegebene Zink zu erhalten, ebenso wenig das von *Döring* verwendete. Die Methode steht und fällt aber mit der Beschaffenheit des Zinks.

Zuerst wurde Zink von *Mallinckrodt* (Analytical Reagent, 10 mesh) verwendet. Dieses gibt in der angegebenen Schwefelsäurekonzentration eine starke und gleichmäßige Wasserstoffentwicklung. Dabei wurde genau nach *Kasslers* Angaben gearbeitet. Es gelang jedoch in keinem Fall, eine Reduktion des 6wertigen Molybdäns zum grünen 3wertigen zu erreichen; selbst dann nicht, wenn die 3fache Menge an Zink und Schwefelsäure angewandt und die Reduktionsdauer auf 30 Min. bei Siedetemp. ausgedehnt wurde.

Die gleichen Versuche wurden mit Zink von *Mallinckrodt* (Analytical Reagent, 20 mesh) durchgeführt; das Ergebnis war dasselbe. Es trat, wie oben beschrieben, immer nur Reduktion zum braunen Molybdänoxyd auf.

Schließlich wurde mit Zinkstaub von *Mallinckrodt* (Zink Metall Dust, Analytical Reagent) gearbeitet. Dabei gelang es nach etwa 10 Min. Kochens gelegentlich, eine grünbraune Färbung zu erzielen, die jedoch beim Abkühlen, trotz Aufsetzen eines gut schließenden Bunsenventiles, sogleich wieder in Braun umschlug. Diese Grünfärbung konnte in 3 von 10 unter gleichen Bedingungen angesetzten Versuchen erreicht werden. Auch Variation

[11] Amer. J. Sci. (4) **24**, 313 (1907); Z. analyt. Chem. **65**, 198 (1924/25).

von Säurekonzentration und angewandter Zinkmenge führten zu keinem brauchbaren Ergebnis.

Da keine Aussicht bestand, mit den derzeit greifbaren Zinksorten zu einem brauchbaren Resultat zu kommen, wurde nach der Methode von *Kassler* auch die von *Reißaus*, mit der Ergänzung von *Randall*, einer Überprüfung unterzogen.

Dazu diente ein Reduktor, der größer gewählt wurde als der von *Döring* beschriebene. Diese Überdimensionierung erfolgte auf Grund der Erfahrungen, die bei der Reduktion nach *Kassler* gemacht worden waren.

Der verwendete *Jones*-Reduktor war ganz nach den Angaben *Dörings* gebaut, mit Ausnahme der Zinkmenge und damit der Länge der Zinksäule, die von 55 cm auf 110 cm erhöht wurde. Die Füllung bestand bei Serie A aus Zink von *Mallinckrodt* (Analytical Reagent, 10 mesh). Dieses Zink ist kantig und sieht porös aus. Als Filter am unteren Teil der Reduktorröhre wurde Glaswolle mit darübergeschichteten Glasperlen verwendet.

Der so gefüllte Reduktor wurde, genau wie bei *Döring* angegeben, mit warmer Schwefelsäure beschickt. Es zeigte sich, daß Wasserstoffentwicklung nur oben, an der Berührungsfläche zwischen Zink und Säure eintrat, während in der Säule selbst keine Gasentwicklung stattfand. Eine Lösung, hergestellt aus 120 ml Wasser und 20 ml Schwefelsäure (1 : 1), die mit einer Temperatur von 75° eingefüllt wurde, benötigte zum Durchfluß 25 Min., während dieselbe Menge heißen Wassers den Reduktor (beide Male bei ganz geöffnetem Hahn) in 3 Min. passierte; die Höhe der Zinksäule nahm bei diesem Versuch um 2,3 cm ab. Das Zink erwärmte sich an der Trennfläche zwischen Säure und Metall sehr stark, während es weiter unten kalt blieb.

Dasselbe Bild ergab sich beim Durchlauf einer Molybdänlösung, die nur bis zum braunen Oxyd reduziert wurde. Aufgefangen wurde unter der von *Randall* angegebenen Lösung (0,1 n Ferriammonalaunlösung, die Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält). Die bei der Titration erhaltenen Werte zeigten Minuswerte von 45 bis 70% und schwankten stark in den angegebenen Grenzen.

Zudem konnte festgestellt werden, daß trotz überaus langen Auswaschens eine beträchtliche Menge von braunem Molybdänoxyd am Zink haften blieb.

In Serie B wurde Zink von *Mallinckrodt* (Analytical Reagent, 20 mesh) verwendet. Dieses Zink ist nicht porös. Auch hier dasselbe Resultat: die Reduktion erfolgte nur bis zum braunen Oxyd, Molybdän blieb am Zink haften.

Infolge der Tatsache, daß beide Methoden von der Art und Qualität des verwendeten Zinks abhängig sind und es hier nicht möglich war, das von den Autoren angegebene Metall zu erhalten, kann zusammenfassend gesagt werden, daß derzeit keine der beschriebenen Methoden verwendbar scheint. Anderseits ist wohl auch einzusehen, daß es bei der *Kassler*schen Methode schwierig ist, das äußerst unbeständige Mo_2O_3 an der Luft zu filtrieren, was bei normalen analytischen Arbeiten eine weitere, wahrscheinlich schwer kontrollierbare Fehlerquelle darstellen dürfte.

Reduktionsversuche.

Es wurde zunächst versucht, eine Art der Reduktion des MoO_3 zu Mo_2O_3 zu finden, die unter den gegebenen Umständen einfach durchführbar sein und quantitativ verlaufen mußte. Dabei wurde von dem Leitgedanken ausgegangen, daß, besonders bei den Übergangselementen,

die niedrigen Wertigkeitsstufen bei tiefen Temperaturen gegen Luftoxydation viel beständiger sind als bei Temperaturen nahe dem Siedepunkt.

Es wurde die Reduktion bei der Temp. des Leitungswassers (12 bis 17°) studiert. Das bei der Prüfung der bekannten Methoden verwendete Zink eignete sich nach dem Ergebnis dieser Versuche nicht, weil die Reduktion zu langsam erfolgt. Sie ist bei tiefen Temperaturen nur uneinheitlich zum braunen Oxyd durchführbar. Wohl aber konnte „Zink Metall Dust 95,5%" der Fa. *Mallinckrodt* (Analytical Reagent) mit Erfolg verwendet werden.

Nach dem Ausscheiden von Zink 10 und 20 mesh — 10 mesh adsorbierte wieder das braune Oxyd — wurde eine schwefelsaure Molybdänlösung unter vorheriger Kühlung durch Einstellen in fließendes Leitungswasser (Stehkolben von 1 l Inhalt) mit zirka 5 g Zinkstaub versetzt und der Kolben mit einem Bunsenventil verschlossen. Die Lösung färbte sich sogleich über gelbgrün rein smaragdgrün. Die Reduktion endet jedoch mit dem braunen Oxyd, wenn die Temperatur zu hoch oder die angewandte Menge an Zinkstaub zu niedrig ist.

Versuche bei Zimmertemperatur — ohne Kühlung — ergaben, daß die Reduktion nur bis zum braunen Oxyd geht, und zur Weiterreduktion dann sehr viel Zink notwendig ist.

Die grüne Färbung verschwindet aber sogleich wieder, wenn das Ventil abgenommen wurde, was bei einer gekühlten Lösung nicht der Fall ist.

Auf diese qualitativen Ergebnisse wurde eine quantitative Methode aufgebaut, wobei sich im Prinzip nichts mehr änderte.

Zuerst wurde der Einfluß der Säurekonzentration studiert. Es zeigte sich, daß 10 ml H_2SO_4 1 : 1 in 50 ml Lösung, enthaltend 5 bis 50 mg Molybdän, ausreichten. Wird die Molybdänkonzentration größer, genügt diese Säurekonzentration nicht mehr, daran kenntlich, daß die Reduktion nur bis zum braunen Oxyd erfolgt. Molybdänmengen von 100 bis 300 mg lassen sich in 200 bis 250 ml Lösung am besten reduzieren, wenn man der Lösung 30 ml H_2SO_4 (1 : 1) zusetzt. Die Reduktion erfolgt dann glatt, unter Überspringung des braunen Oxyds, und benötigt im äußersten Fall 5 Min., wenn gleich zu Beginn die hinreichende Menge Zinkstaub zugesetzt wird.

Wichtig für die nachfolgende Titration mit Permanganat war noch der Gehalt an Eisen; und zwar war es weniger wichtig, den absoluten Fe-Gehalt zu kennen, als zu wissen, wieviel davon unter den gewählten Bedingungen in Lösung geht. Dabei zeigte sich, daß die Menge des in Lösung gehenden Eisens praktisch unabhängig ist von der Menge des angewandten Zinkstaubes, vielmehr jedoch von der Säurekonzentration

und der Zeit der Einwirkung. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Es wurde hierbei folgendermaßen gearbeitet: 200 ml Wasser wurden jeweils mit 30 ml Schwefelsäure (1 : 1) (die günstigste Menge für Molybdänmengen von 5 bis 300 mg) versetzt, gekühlt, bis die Lösung die Temp. des Leitungswassers angenommen hatte, und die bezeichnete Menge Zinkstaub zugesetzt. Darauf wurde der — zweckmäßig 1 l fassende — Kolben mit einem Bunsenventil verschlossen und während der bezeichneten Zeit im Kühlbad belassen. Dann wurde durch den später zu beschreibenden Reduktorfilter filtriert, unter der von *Randall* angegebenen Lösung aufgefangen und mit Permanganat auf rosa titriert.

Es zeigt sich also, daß der abzuziehende „Leerwert" praktisch kaum von der Zinkmenge abhängt, sondern nur von der Zeit der Einwirkung, wenn man die Konzentration der Säure konstant hält.

Tabelle 1.

Zink g	Zeit min	H_2SO_4[12] ml	$KMnO_4$ (0,1 n) ml
5	10	30	0,33
5	15	30	0,34
10	10	30	0,34
10	15	30	0,34
15	10	30	0,34
15	15	30	0,34
10	60	30	1,22
15	60	30	1,22
10	120	30	2,46
15	120	30	2,44

Der Verbrauch an Permanganat beträgt im Mittel 0,34 ml. Die Zinkmenge braucht also nicht eingewogen, sondern kann ungefähr zugegeben werden. Die Menge von 4 bis 7 g ist für Molybdänmengen von 5 bis 300 mg in allen Fällen ausreichend.

Es bestand noch die Möglichkeit, daß diese Art der Reduktion wieder stark von der Zinksorte abhängig sei. Deshalb wurden andere Sorten von Zinkstaub versucht und gefunden, daß die Reduktion in derselben Weise vor sich geht. Da aber nun Zinkstaub ein Agens ist, das man immer erzeugen wird (Reduktionen in der organischen Chemie), kann man wohl sagen, daß diese Reduktionsmethode weitgehend unabhängig vom Chemikalienmarkt ist.

Um eine ganz sichere Reduktion in allen Fällen zu gewährleisten, wurden aus Sicherheitsgründen folgende Bedingungen genormt:

Molybdänmenge	5—300 mg
Lösungsmittel	100—300 ml
Schwefelsäure (1 : 1)	30 ml
Zinkstaub	zirka 5 g
Zeitdauer der Reduktion	10 Min.
Temperatur	unterhalb 15° C

Der Reduktionskolben soll während der Reaktion mit einem Bunsenventil verschlossen sein.

Unter diesen Bedingungen erfolgt die Reduktion stets sicher. Der von der Permanganatlösung abzuziehende Leerwert beträgt 0,34 ml. (Bei anderen Zinksorten kann dieser Leerwert schwanken; man mache daher stets 2 Leerproben!)

Filtration in reduzierender Atmosphäre. Die Filtration nach *Kassler* hat den Nachteil, daß sowohl oben als auch unten am Trichterhals leicht Oxydation eintreten kann. Die gesamte Operation vollzieht sich praktisch in oxydierender Atmosphäre.

[12] H_2SO_4 (1 : 1), ml auf jeweils 250 ml Wasser.

Um diese Gefahr auszuschalten, wurde nach mehreren Versuchen eine Apparatur gebaut, in der die Filtration leicht, schnell und vor Oxydation sicher erfolgt. Dazu wurde über Glaswolle, darüber Glasperlen, filtriert; darüber wurde eine Schicht von Zinkstaub gepackt. Da nun aber Zinkstaub sehr leicht dicht zusammenbäckt, besonders beim Trocknen nach vorhergehendem Gebrauch des Filters, wurde der verwendete Zinkstaub vorher präpariert, so daß er in kleinen, Granalien ähnlichen Gebilden zusammenhielt. Der so hergerichtete Zinkstaub verändert sich beim Trocknen nicht, bleibt sehr lange durchlässig und behält sein Reduktionsvermögen.

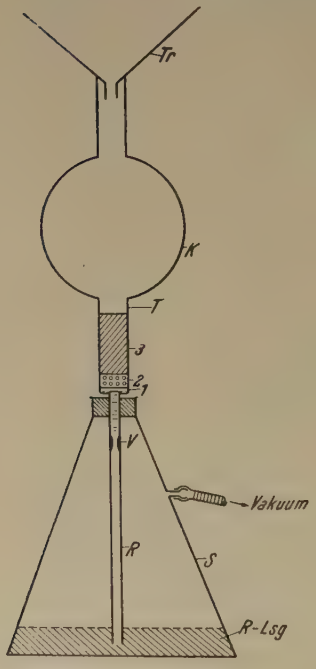


Abb. 1.

Auf die die Glaswolle, die Glasperlen und den Zinkstaub enthaltende Tulpe wurde ein Rundkolben mit eingehängtem Trichter angeschmolzen. Der Kolben dient als Vorratsgefäß, der eingehängte Trichter soll einen weiten kurzen Hals haben (Einfülltrichter). Die Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt.

T ist eine Tulpe, wie sie bei der Filtration durch Filtertiegel benutzt wird. Im unteren engen Rohr ist eine Verengung *V* eingeschmolzen. Gefüllt ist die Tulpe mit Glaswolle (*1*) bis zu *V*, welche Verengung ein Durchrutschen der Glaswolle verhindert. Darüber liegt eine zirka 1 cm hohe Schicht von Glasperlen (*2*). Darauf ist eine zirka 3 cm hohe Schicht von präpariertem Zinkstaub gepackt (*3*). An das obere Ende der Tulpe ist ein 500 ml fassender Rundkolben (*K*) angeblasen, in dessen oberer Öffnung der Weithalstrichter (*Tr*) hängt. Die Apparatur ist so in eine Saugflasche (fassend 2000 ml) eingekorkt, daß das untere Ende des Saugrohres (*R*) den Boden der Saugflasche fast berührt.

Mit Hilfe dieser einfachen Anordnung ist es möglich, Molybdänmengen von 2 bis 300 mg schnell und vor Oxydation sicher zu filtrieren. Die Zinkschicht hat den Zweck, die reduzierte Lösung immer in Berührung mit dem Metall zu belassen; dadurch ist es praktisch unmöglich, daß eine Oxydation eintritt.

Die Präparation des Filterzinks ist notwendig, um eine schnelle Filtration zu gewährleisten. Man bereitet dazu eine Lösung aus 100 ml Wasser und 50 ml Schwefelsäure (1 : 1), kühlt sie auf die Temp. des Leitungswassers ab, gibt 15 bis 20 g Zinkstaub zu und beläßt 30 Min. bei dieser Temp. Zur Füllung des Redfilters korkt man den bis auf den Zinkstaub fertig gepackten Apparat in die Saugflasche ein, saugt mit der Wasserstrahlpumpe möglichst kräftig und schüttet das oben beschriebene Gemenge durch den Einfülltrichter in den Kolben. Wenn alle Schwefelsäure durchgesaugt ist, wäscht man mit 300 ml Waschflüssigkeit nach. Der Redfilter ist dann gebrauchsfertig. Eine Auswechslung der Zinkschicht ist erst nach 80 bis 100 Filtrationen notwendig.

Die filtrierte Lösung wird in der Weise, wie *Randall* für den *Jones*-Reduktor angegeben hat, in einer 0,1 n Ferriammonsulfatlösung aufgefangen, die

Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält. Das Saugrohr ragt deshalb bis an den Boden der Saugflasche, in der sich die *Randall*sche Lösung befindet (kurz „R-Lösung" genannt).

Nach der Filtration wird mit Waschflüssigkeit (das ist Wasser, dem 1% H_2SO_4 zugesetzt ist) gewaschen. Es werden gewöhnlich 150 bis 200 ml Waschflüssigkeit gebraucht. Unter diesen Bedingungen erfolgt keine Oxydation, es bleibt nichts am Filter hängen und gelangt kein Zink in die Vorlage.

Arbeitsvorschrift.

Die neutrale Ammon- oder Alkalimolybdatlösung von 5 bis 300 mg Molybdän in 100 bis 300 ml Wasser wird mit 30 ml Schwefelsäure (1 : 1) versetzt und in einem stark laufenden Wasserbad auf die Temp. des Leitungswassers abgekühlt. Als Reduktionskolben dient ein Stehkolben mit 1000 ml Fassungsraum. Wenn die Lösung abgekühlt ist, gibt man zirka 5 g Zinkstaub zu und verschließt den Kolben mit einem Bunsenventil. Die Reduktionsdauer beträgt genau 10 Min. Ist nach 5 Min. noch keine Grünfärbung eingetreten, wurde zu wenig Zink verwendet, oder die Temp. war zu hoch. In diesem Falle gibt man noch etwas Zinkstaub nach, beginnt aber trotzdem nach 10 Min. Gesamtreduktionsdauer mit der Filtration.

Währenddessen füllt man die zum Redfilter passende Saugflasche je nach dem zu erwartenden Mo-Gehalt mit 15 bis 40 ml R-Lösung, korkt den Filter ein und setzt den Einfülltrichter auf. Dann füllt man 100 ml Waschflüssigkeit ein und stellt das Vakuum an, um alle Luft aus dem unteren Teil des Filters zu vertreiben. Gelegentlich in die R-Lösung gelangende Gasbläschen sind keine Luft, sondern molekularer Wasserstoff, der Eisen(III)-ion nicht zu reduzieren vermag.

Wenn der größte Teil des Waschwassers abgelaufen ist, füllt man den Inhalt des Reduktionskolbens in den Einfülltrichter. Ob das noch vorhandene Zink in dem Kolben verbleibt, oder in den Filter gelangt, ist ohne Einfluß auf die Bestimmung. Reduktionskolben und Einfülltrichter werden 3mal mit Waschflüssigkeit gewaschen und alles in den Filter geleert. Dann wäscht man den Einfülltrichter auch außen und entfernt ihn.

Nach dem Auswaschen des Reduktionskolbens ist die reduzierte Lösung meistens schon durch den Filter gelaufen. Man wäscht nun den Filter mit zirka 100 ml Waschflüssigkeit, die man aber nur soweit ablaufen läßt, daß die Flüssigkeitshöhe 1 cm über der Zinkschicht liegt. Dann hebt man das Vakuum auf, entfernt den Redfilter aus der Saugflasche und spült das Saugrohr in die Saugflasche ab.

Die R-Lösung färbt sich, wenn sie mit der grünen Mo-Lösung zusammenkommt, braun. Es wird dann gleich in der Saugflasche mit

0,1 n $KMnO_4$ titriert. Dabei tritt nach und nach völlige Entfärbung der braunen Lösung ein. Ein Tropfen Überschuß an Permanganat färbt deutlich rosa. Die Titration braucht nicht unmittelbar nach der Filtration erfolgen. Die Beobachtung *Dörings*, daß die Lösung 4 bis 5 Stdn. unverändert bleibt, kann bestätigt werden.

Berechnung. Einige Autoren verwenden empirische Faktoren. Nach der hier beschriebenen Methode gibt der theoretische Faktor für die Reaktion

$$Mo^{\cdots} \rightarrow Mo^{\cdots\cdots}$$

richtige Werte.

Zur Oxydation des grünen 3wertigen Mo sind drei positive Ladungen notwendig. Das maßanalytische Äquivalentgewicht beträgt also

$$\frac{Mo}{3}.$$

Tabelle 2. Beleganalysen.

Gegeben Mo mg	Gefunden Mo mg	Fehler mg	Fehler %
97,5	97,8	+ 0,3	+ 0,31
153,5	153,6	+ 0,1	+ 0,06
66,9	66,9	± 0,0	± 0,0
149,1	149,2	+ 0,1	+ 0,06
245,7	245,8	+ 0,1	+ 0,04
76,5	76,5	± 0,0	± 0,0
268,3	268,1	— 0,2	— 0,07
308,9	308,7	— 0,2	— 0,06
312,6	312,9	+ 0,3	+ 0,09
25,9	25,9	± 0,0	± 0,00
38,5	38,6	+ 0,1	+ 0,25

Wenn man der Berechnung das Atomgewicht des Molybdäns mit 95,95 zugrunde legt, ergibt sich 95,95/3 = 31,983. 1000 ml genau 0,1 n Permanganatlösung werden daher von genau 3,1983 $Mo^{\cdots}$ verbraucht, stark saure Lösung vorausgesetzt.

1 ml 0,1 n $KMnO_4$ zeigt also theoretisch 0,0031983 g Mo an, abgerundet 3,2 mg Mo. Der *Briggs*che Logarithmus dieser Zahl (log Faktor) beträgt 0,50492.

Bereitung der Lösungen.

1. *Titerlösung.* $(NH_4)_2MoO_4$ p. a. wurde durch vorsichtiges Glühen bei 500° im elektrischen Ofen zu MoO_3 verglüht. Dieses wurde eingewogen, in verd. Ammoniak gelöst und auf ein bekanntes Volumen gebracht.

Der Titer dieser Lösung wurde durch Fällung und Auswaage von Molybdänoxinat kontrolliert.

2. *R-Lösung.* 50 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12$ aq. werden in 300 ml Wasser gelöst. Dazu fügt man 50 ml H_3PO_4 von 75% und dann 60 ml H_2SO_4 von 98%. Dann füllt man mit Wasser auf 1000 ml auf und versetzt bei zirka 60° mit Permanganat bis zur spurenweisen Rötung.

3. *Schwefelsäure 1 : 1.* Aqua dest. wird mit demselben Volumen reiner 98%iger H_2SO_4 versetzt und bei zirka 60° mit Permanganat bis zur spurenweisen Rötung titriert.

4. *Waschflüssigkeit.* Aqua dest. wird mit 2% seines Volumens mit H_2SO_4 nach 3. vermischt.

Zusammenfassung.

Die Methoden von *Kassler*, *Reißaus*, *Döring* und *Randall* wurden überprüft und unter den gegebenen Bedingungen als nicht ausführbar befunden.

Es wird eine manganometrische Methode beschrieben. Die Reduktion in der Kälte wird studiert, die Filtration erfolgt in einem näher beschriebenen Reduktorfilter. Zeitbedarf pro Bestimmung: zirka 15 Min.

Eine Methode zur Schnellbestimmung von Methylglyoxal.

Von

V. Prey, E. Waldmann und F. Ludwig.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 23. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Nov. 1951.)

Beim Zerfall der Zucker unter der Einwirkung von Alkalien[1] spielt das Methylglyoxal als Zwischenprodukt bei der Milchsäurebildung, welche als eine der letzten Stufen des alkalischen Abbaues auftritt, eine große Rolle.

Es wurde daher vielfach versucht, das äußerst reaktionsfähige Methylglyoxal eindeutig analytisch zu erfassen. Allerdings sind die meisten Methoden nicht genug selektiv, sondern sprechen auch auf andere beim alkalischen Zuckerabbau auftretende Bruchstücke an, wie Glycerinaldehyd, Dioxyaceton, Acetol, Brenztraubensäure usw.

Zwei dieser Verfahren scheinen geeignet, das Methylglyoxal auch neben Triosen und Hexosen quantitativ zu bestimmen; die Methode nach *Ariyama*[2] (quantitativ kolorimetrisch) und die Fällung des Methylglyoxals nach *Spoehr* und *Strain*[3] mit m-Nitrobenzhydrazid. Auch die polarographische Bestimmung[4], die in letzter Zeit versucht wurde, ergibt einige Möglichkeiten.

Wir haben die Methode nach *Spoehr* und *Strain* bei unserer Arbeit[1] über den alkalischen Zuckerabbau überprüft und als absolut zuverlässig erkannt. Als gravimetrische Methode ist die Bestimmung des Methylglyoxals als Bis-m-nitrobenzhydrazon für fortlaufende Reihenbestimmungen beim Zuckerabbau z. B. im alkalischen Medium mit einer gewissen Schwerfälligkeit behaftet und es wurde daher versucht, die Methode zu einer Schnellbestimmung auszubauen. Durch Verfeinerung des

---

[1] *E. Waldmann* und *V. Prey*, Mh. Chem. **82**, 856 (1951).

[2] *H. Ariyama*, J. biol. Chemistry **77**, 359 (1928).

[3] *H. A. Spoehr* und *H. H. Strain*, J. biol. Chemistry **89**, 503 (1930).

[4] *F. Wessely, M. Pantlitschko* und *J. Wratil*, Wien. klin. Wschr. **60**, Nr. 25 (1949).

Fällungsvorganges wurde erreicht, daß die Fällung des Methylglyoxals sofort und quantitativ erfolgt. Die analytische Erfassung des noch nassen Niederschlages wird durch die Bestimmung der Nitrogruppen des Bis-m-nitrobenzhydrazons mit Titantrichlorid[5] erreicht. Die Bestimmung des Methylglyoxals kann solcherart in längstens 15 bis 20 Min. vollständig durchgeführt werden.

Es konnte gezeigt werden, daß diese Schnellmethode geeignet ist, Methylglyoxal auch in Gegenwart von Triosen und Hexosen in kürzester Zeit hinreichend genau zu bestimmen. Die untere Erfaßbarkeitsgrenze liegt bei $6 \cdot 10^{-4}$ g/ccm auch in Gegenwart eines Überschusses von Triosen und Hexosen (Tabellen 1, 2, 4, 5, 6, 7). Ausnahmen bilden Dioxyaceton, das nur bis zu einem siebenfachen Überschuß die Methylglyoxalbestimmung nicht stört (Tabelle 3), und Glyoxal, das unter den Analysenbedingungen quantitativ erfaßt wird; Diacetyl spricht nicht an.

Der Versuch, an Stelle von m-Nitrobenzhydrazid 2,4-Dinitrobenzhydrazid als Fällungsreagens zu verwenden, scheiterte.

Experimenteller Teil[6].

Fällungsreagens: Eine 2%ige Lösung von m-Nitrobenzhydrazid[7] in 10%iger Essigsäure.

Die zu untersuchende Methylglyoxallösung wird in ein kleines Becherglas pipettiert, möglichst nicht mehr als 10 bis 15 mg Methylglyoxal (da sonst der Verbrauch an Titantrichlorid zu groß wird) und mit der heißen Lösung des Fällungsreagens versetzt, wobei das m-Nitrobenzhydrazid in ungefähr 20fachem Überschuß vorhanden sein soll. Nach Zugabe des Fällungsmittels scheidet sich das Dihydrazon schlagartig als weißer voluminöser Niederschlag aus, wobei das Methylglyoxal sofort quantitativ erfaßt wird.

Nach dem Fällen wird über schwacher Flamme erhitzt, wodurch sich der Niederschlag zusammenballt und gut filtrierbar wird (Schwarzbandfilter). Nach dem Filtrieren wird zuerst mit heißer, 10%iger Essigsäure, darnach 3mal mit heißem Wasser gewaschen. Die Dauer der Fällung bis zur Beendigung des Nachwaschens mit Wasser beträgt höchstens 10 Min.

Es hat sich gezeigt, daß die Analysenergebnisse am besten sind, wenn die Titration möglichst anschließend an die Fällung des Bis-hydrazons erfolgt. Die dazwischenliegende Zeitspanne soll nicht mehr als 2 Stdn. betragen. Bei längerem Zuwarten wird ein Teil des Niederschlages durch Titantrichlorid unreduzierbar und die Analysenergebnisse fallen dadurch zu niedrig aus.

Zur Titration wird in einem Titrierkolben die Luft durch CO_2 verdrängt und ein gemessenes Volumen Titantrichloridlösung vorgelegt. Man fügt zur siedenden Lösung 60 ccm einer heißen 3,7%igen Salzsäurelösung hinzu und bringt in den kochenden Kolbeninhalt das Filter mit dem Niederschlag

[5] *E. Knecht* und *E. Hibbert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 166, 1549 (1903).

[6] Diplomarbeit *F. Ludwig*, Juli 1950.

[7] *Th. Curtius* und *O. Trachmann*, J. prakt. Chem. (2) **51**, 169 (1895); für die Analyse muß ein Schmp. von 152° und vollständige Löslichkeit des m-Nitrobenzhydrazids in siedendem Wasser verlangt werden.

des Methylglyoxal-bis-m-nitrobenzhydrazons ein. Man kocht 5 Min., wobei die anfängliche Trübung in dem Maße verschwindet, als sich aus den Nitrogruppen durch Reduktion das Amin bildet und dieses als Hydrochlorid in Lösung geht. Erst gegen Ende des Kochens wird die Lösung durch das Filter, welches allmählich zerfasert, wieder trübe. Es wird jetzt rasch abgekühlt und anschließend der Titantrichloridüberschuß mit Ferriammonsulfat bei Gegenwart von Rhodankalium zurücktitriert. Der Gehalt der Titantrichloridlösung muß vor jeder Versuchsreihe neu bestimmt werden. Ebenso ist bei jeder Versuchsreihe eine Blindprobe (Filter) notwendig, die bei den Analysenergebnissen berücksichtigt werden muß. Bei der Titration empfiehlt es sich, einen zirka 20%igen Überschuß an Titantrichlorid anzuwenden.

Die Bestimmung des Methylglyoxal-bis-m-nitrobenzhydrazon ergab, daß an Stelle von 12 Molen Titantrichlorid pro 1 Mol Bis-hydrazon 14 Mole Titantrichlorid notwendig sind. Versucht man die Reduktion einer Methylglyoxallösung ohne vorherige Fällung mit m-Nitrobenzhydrazid mit Titantrichlorid, so werden pro 1 Mol Methylglyoxal quantitativ 2 Mole Titantrichlorid verbraucht.

Eingesetztes Methylglyoxal: je 25 ccm einer Lösung von 1,125 mg/1 ccm.

	Verbrauch g $TiCl_3$ pro 25 ccm	entsprechend einem Methylglyoxalgehalt pro ccm
a)	0,1139	1,063
b)	0,1164	1,087
c)	0,1171	1,093

Dies könnte allenfalls bedeuten, daß das Methylglyoxal-bis-m-nitrobenzhydrazon beim Sieden mit der 3,7%igen Salzsäure gespalten wird, wobei dann durch das $TiCl_3$ einerseits die zwei Nitrogruppen des m-Nitrobenzhydrazids (12 $TiCl_3$), anderseits das Methylglyoxal (2 $TiCl_3$) reduziert werden[8].

Daher ist bei der Bestimmung des Methylglyoxals als Bis-m-nitrobenzhydrazon und Reduktion desselben mit $TiCl_3$ die Berechnung der Analyse so zu stellen, daß für 1 Mol Methylglyoxal 14 Mole $TiCl_3$ verbraucht werden. Nimmt man die Durchführung der Analyse unter Berücksichtigung des oben Gesagten vor, so erhält man einwandfreie Resultate.

Die Titerstellung des Titantiters erfolgt in der Weise, daß eine abgewogene Menge der Urtitersubstanz (analysenreines m-Nitrobenzhydrazid[7]) mit $TiCl_3$ nach *Knecht* und *Hibbert* bestimmt wird.

Das Verhältnis der auf Grund der Reaktionsgleichung (6 $TiCl_3$ reduzieren 1 m-Nitro-benzhydrazid) notwendigen Titantrichloridmenge zu der tatsächlich verbrauchten Menge (siehe oben) ergibt den Faktor (f).

Da bei der Bestimmung des Methylglyoxals für 1 Mol Methylglyoxal (72 g) 14 Mole $TiCl_3$ (2159,78 g) verbraucht werden, entspricht 1 g $TiCl_3$ (0,0033336 · f) g Methylglyoxal.

Der Gehalt der Titerlösung an $TiCl_3$ wird durch Vergleich mit einer gestellten Ferriammonsulfatlösung ermittelt.

[8] Die Reduktion von Carbonylgruppen mit $TiCl_3$ wird von uns weiter bearbeitet und es wird darüber später berichtet werden.

Versuchsergebnisse.

Verwendete Methylglyoxallösung: 0,0044 g Methylglyoxal in 10 ccm (Bestimmung jodometrisch).

10 ccm obiger Methylglyoxallösung wurden mit 20 ccm 2%iger m-Nitrobenzhydrazidlösung gefällt, gewaschen und noch feucht mit Titantrichloridlösung titriert:

Tabelle 1.

	Verbrauchte g $TiCl_3$	g $TiCl_3 . f$	g Methylglyoxal + Blindwert	g Methylglyoxal in 10 ccm
1. Versuchsreihe:				
1.	0,1362	0,1430	0,00477	0,00443
2.	0,1382	0,1394	0,00484	0,00450
3.	0,1514	0,1590	0,00530	0,00496
Blindversuch..	0,0097	0,0102	0,00034	
2. Versuchsreihe:				
1.	0,1571	0,1650	0,00531	0,00444
2.	0,1571	0,1650	0,00531	0,00444
3.	0,1534	0,1611	0,00537	0,00450
Blindversuch..	0,0249	0,0261	0,00087	
3. Versuchsreihe:				
1.	0,1454	0,1527	0,00509	0,00447
2.	0,1466	0,1539	0,00513	0,00451
3.	0,1443	0,1515	0,00505	0,00443
Blindversuch..	0,0177	0,0186	0,00062	

Titration von Methylglyoxal in Gegenwart von Glycerinaldehyd:
Methylglyoxallösung: 0,00982 g/ccm.
Glycerinaldehydlösung: 0,01 g/ccm.

Tabelle 2.

ccm Methylglyoxal	ccm Glycerinaldehyd	Verhältnis Methylglyoxal: Glycerinaldehyd	g Methylglyoxal
1	1	zirka 1 : 1	0,00982
1	3	„ 1 : 3	0,00983
1	5	„ 1 : 5	0,00982
1	7	„ 1 : 7	0,00985
1	10	„ 1 : 10	0,00983

Bestimmung von Methylglyoxal in Gegenwart von Dioxyaceton.

1. Versuchsreihe:

Methylglyoxallösung: 0,00140 g/ccm.
Dioxyacetonlösung: 0,01 g/ccm.

Tabelle 3a.

ccm Methylglyoxal	ccm Dioxyaceton	Verhältnis Methylglyoxal: Dioxyaceton	g Methylglyoxal pro ccm
5	0,5	1 : 0,7	0,00142
5	1,0	1 : 1,43	0,00142

2. Versuchsreihe:
Methylglyoxallösung: 0,00982 g/ccm.
Dioxyacetonlösung: 0,01134 g/ccm.

Tabelle 3b.

ccm Methylglyoxal	ccm Dioxyaceton	Verhältnis Methylglyoxal: Dioxyaceton	g Methylglyoxal
1	1	1 : 1	0,00982
1	3	1 : 3,3	0,00983
1	5	1 : 5,6	0,00983
1	6	1 : 6,8	0,00981
1	8	1 : 9	0,00980
1	10	1 : 11	verharzt

Die Titration von Methylglyoxal neben Dioxyaceton wurde wie die vorhergehende mit Glycerinaldehyd durchgeführt. Bis zu einem Verhältnis 1 : 6 zeigten die Ergebnisse der Titration keine besonderen Abweichungen. Bei der Konzentration 1 : 7 wurde der Niederschlag beim kurzen Erwärmen nach der Fällung etwas braun, er ballte sich aber noch ziemlich gut zusammen; scheinbar ging ein Teil durch das Filter, so daß das Ergebnis schon etwas zu nieder war. Um die Braunfärbung, die auf eine Zersetzung hinwies, zu vermeiden, wurde nicht länger erwärmt, sondern gleich nach der Fällung filtriert, wobei schon wesentliche Mengen durch das Filter gingen, so daß der Wert schon erheblich niedriger ausfiel. Bei der Konzentration 1 : 11 wurde wieder länger erwärmt, um eine Zusammenballung des Niederschlages zu erreichen, dabei trat vollkommene Verharzung ein.

Titration von Methylglyoxal in Gegenwart von Acetol.

1. Versuchsreihe:
Methylglyoxallösung: 0,00140 g/ccm.
Acetollösung: 0,01 g/ccm.
2. Versuchsreihe:
Methylglyoxallösung: 0,00982 g/ccm.
Acetollösung: 0,01257 g/ccm (Bestimmung jodometrisch).

Tabelle 4.

	ccm Methylglyoxal	ccm Acetol	Verhältnis Methylglyoxal: Acetol	g Methylglyoxal in 1 ccm
1.	5	0,5	1 : 0,7	0,00142
	5	1,0	1 : 1,43	0,00142
2.	1	1	1 : 1,2	0,00982
	1	5	1 : 6	0,00983
	1	10	1 : 12	0,00981

Titration von Methylglyoxal in Gegenwart von Brenztraubensäure.
Methylglyoxallösung: 0,00982 g/ccm.
Brenztraubensäurelösung: 0,00986 g/ccm (Bestimmung jodometrisch).

Tabelle 5.

ccm Methylglyoxal	ccm Brenztraubensäure	Verhältnis Methylglyoxal : Brenztraubensäure	g Methylglyoxal
1	1	1 : 1	0,00982
1	5	1 : 5	0,00981
1	10	1 : 10	0,00981

Titration von Methylglyoxal in Gegenwart von Glucose.
1. Versuchsreihe:
Methylglyoxallösung: 0,00140 g/ccm.
Glucoselösung: 0,01 g/ccm.
2. Versuchsreihe:
Methylglyoxallösung: 0,00982 g/ccm.
Glucoselösung: 0,01025 g/ccm.

Tabelle 6.

	ccm Methylglyoxal	ccm Glucose	Verhältnis Methylglyoxal : Glucose	g Methylglyoxal in 1 ccm
1.	5	0,5	1 : 0,7	0,00142
	5	1,0	1 : 1,43	0,00141
2.	1	1	1 : 1	0,00982
	1	5	1 : 5	0,00984
	1	10	1 : 10	0,00982

Da die Beimengungen von Acetol, Brenztraubensäure, Glucose, Dioxyaceton und Glycerinaldehyd, wie gezeigt wurde, ohne störenden Einfluß auf die Bestimmung von Methylglyoxal sind, wurde versucht, das Methylglyoxal in Gegenwart aller dieser Substanzen und von Diacetyl zu bestimmen.
Methylglyoxallösung: 0,012008 g/ccm.
Lösung des Gemisches: 0,006 g Brenztraubensäure, 0,006 g Glucose, 0,006 g Diacetyl, 0,006 g Acetol, 0,006 g Dioxyaceton, 0,006 g Glycerinaldehyd/ccm.

Tabelle 7.

ccm Methylglyoxal	ccm Gemisch	Verhältnis Methylglyoxal : Gemisch	g Methylglyoxal in 1 ccm
2	0,5	4 : 3	0,01200
2	1	2 : 3	0,01200
2	2	1 : 3	0,01204

Zur Theorie der Halogenatbildung.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 29. Sept. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Die Reaktionengruppe, der die nachfolgenden kinetischen Überlegungen gelten, ist von hervorragenden Forschern — ich brauche nur *F. Foerster*, *W. C. Bray* und vor allem *A. Skrabal* zu nennen — experimentell und theoretisch in so mühevoller, umfangreicher und tiefgründiger Weise durchforscht worden, daß es mir zunächst eines Hinweises zu bedürfen scheint, weshalb ich meine, daß dieses eigenartig verschlungene Reaktionenbild einer erneuten Betrachtung zugänglich sein könnte.

Die Umsetzungen, um die es sich hier handelt, sind automatisch vor sich gehende, ohne Einwirkung einer Fremdkomponente verlaufende Redoxumsetzungen: das Halogen X_2 durchläuft unter Selbstreduktion zu X^- stufenweise Aufladungen, die schließlich zu X^{5+} führen. Neuerer Zeit entstammende, weithin, wie ich glaube, bestätigte Anschauungen gehen nun dahin, daß sich solche Aufladungen in, im Grunde genommen, sehr einfacher Weise, in schrittweisem electron transfer, zu vollziehen pflegen; daß diesfalls in dem hier zu betrachtenden System Halogenkation X^+ beteiligt ist[1], dürfte kaum zweifelhaft sein.

Die nachfolgenden Ausführungen versuchen, auf Grund eines derartigen Mechanismus zu den wesentlichen Beziehungen zu gelangen,

[1] *A. Skrabal*, dem wir die weitaus umfangreichste, gründlichste und erfolgreichste Bearbeitung des in Rede stehenden Reaktionenkomplexes verdanken, hat bereits in der ersten seiner über fast ein halbes Jahrhundert sich erstreckenden Mitteilungen über dieses Gebiet [Mh. Chem. 28, 319 (1907)] auf die Rolle hingewiesen, die Halogenkation innerhalb dieser Reaktionengruppe spielen dürfte. Bedenkt man, daß dies zu einem Zeitpunkte der Fall war (1906), zu dem die Kenntnis von der Beteiligung solcher nirgends aufscheinender, auch im damals aufgestellten Mechanismus nicht auftretender Zwischenstoffe noch sehr beschränkt gewesen, so wird man diesem unermüdlichen Forscher Dank und Anerkennung reichlich zubilligen.

die eine sehr umfangreiche Literatur[2] für die Kinetik der Umsetzungen im System $X_2 + OH^-$ ermittelt hat[3].

A. Stöchiometrie.

Es sind zwei unabhängige Reaktionen, die das betrachtete System charakterisieren; sie seien in der Form angeschrieben, die, wie gezeigt werden soll, das Gerüste des zu erörternden Mechanismus wohl am deutlichsten hervortreten lassen:

$$\overset{a-x}{X_2} + 2\,\overset{b-2x}{OH^-} \rightleftarrows \overset{x-3y}{XO^-} + \overset{c+x+2y}{X^-} + H_2O \qquad (I)$$

$$3\,X_2 + 6\,OH^- \rightarrow \overset{y}{XO_3^-} + 5\,X^- + 3\,H_2O. \qquad (II)$$

Das Doppel der unabhängigen Reaktionen erfordert zunächst prinzipiell die Einführung zweier Variabeln, x und y; bezeichnen die letzteren die dem Zeitpunkt t zugeordnete Anzahl Mole umgesetzten Halogens (x) und gebildeten Halogenats (y), und sind a, b, c die Anfangskonzentrationen

[2] In vollem Umfange insbesondere aus den Arbeiten *A. Skrabals* zu entnehmen.

[3] Im folgenden halte ich die sich aus dem vorliegend angenommenen Mechanismus ergebenden Beziehungen insbesondere mit jenen zusammen, zu denen *A. Skrabal* in seinen anfänglichen, weitgestreckten Untersuchungen (Publikationenfolge I bis XII*) gelangt ist; der Vergleich der nachstehend erhaltenen Formulierungen mit den in jener Publikationenreihe angegebenen scheint mir nämlich insbesondere in Hinblick auf den von *Skrabal* aufgedeckten „Zeitgesetzwechsel" besonders durchsichtig zu sein. Hierbei liegt mir aber, wie ich von vornherein betonen möchte, nichts ferner als die Möglichkeit zu bestreiten, daß solch Zeitgesetzwechsel, wie *Skrabal* in einer Reihe späterer kritischer Untersuchungen** auseinandersetzt, in der Konkurrenz zwischen additiven Termen innerhalb einer einzigen zusammenfassenden Geschwindigkeitsformel zu suchen sei. Indessen, der dieser Formel zugrunde liegende Mechanismus, führend über eine geschwindigkeitbestimmende Reaktion fünfter Ordnung, scheint mir in seiner Stufenfolge einerseits so kompliziert, anderseits der so vielfach bewährten, vereinfachenden Annahme vorherrschender electron transfer Umsetzungen so ferne liegend, daß es mir von Interesse zu sein scheint, im folgenden zu untersuchen, zu welcher Gruppe von Beziehungen ein Mechanismus letzterer Art zu gelangen vermag.

[4] Der Doppelpfeil $\rightleftarrows$ bedeutet Maßgeblichkeit der Gegenreaktion.

* Mh. Chem. **28**, 319 (1907); **30**, 51 (1909); **32**, 167, 185, 815 (1911); **33**, 99 (1912); **35**, 697, 1157 (1914); **36**, 211, 237 (1915); **37**, 191 (mit *R. Hohlbaum*), 535 (mit *J. Gruber*) (1916).

** Z. Elektrochem. **40**, 232 (1934); Mh. Chem. **70**, 168 (1937) (mit *A. Berger*); **71**, 251 (1937) (mit *R. Skrabal*); **72**, 200, 223 (1939); **73**, 269 (1941); Z. Elektrochem. **48**, 314 (1942); siehe auch Mh. Chem. **74**, 293 (1943); Ber. dtsch. chem. Ges. **77 A**, 1 (1944).

(Mole/l) der Bruttopartner X_2, OH^- und X^-, so sind deren zum Zeitpunkt t vorliegende Konzentrationen durch die oberhalb der Symbole angeschriebenen Ausdrücke gegeben.

B. Hydrolysegleichgewicht.

Den nachstehenden Ausführungen liegt die durch die experimentellen Erfahrungen, wie es scheint, durchaus gestützte Voraussetzung zugrunde, daß Reaktion (I), der Halogenhydrolysevorgang, relativ zu den sonstigen Umsetzungen im System so schnell verläuft, das Hydrolysegleichgewicht sich praktisch so schnell einstellt, daß dessen Bestand während des Reaktionsablaufes $X_2 \rightarrow XO_3^-$ als dauernd gewährleistet angesehen werden kann[5].

---

[5] Die gleiche Voraussetzung liegt auch den späteren Arbeiten *A. Skrabals* (l. c.) zugrunde.

Was den *Mechanismus* der X_2-Hydrolyse betrifft, so wird man hierfür wohl naheliegenderweise die Stufenfolge

$$k_0; \quad X_2 \rightleftarrows X^+ + X^-; \quad k_0'$$

$$X^+ + H_2O \rightarrow XOH\ (HXO) + H^+$$

anzunehmen haben.

Die erste dieser beiden Stufen dürfte auch dem vor Jahrzehnten von mir untersuchten Reaktionenspiel zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion [Z. physik. Chem. **96**, 1 (1920); **136**, 161 (1928)] zugrunde zu legen sein, deren seinerzeit formulierte Reaktionslinie zwischen H_2O_2 und dem Jod-*Hydrolyse*produkt HJO (JO^-) in Verfolg neuerer Anschauungen wohl durch electron transfer Umsetzungen zwischen H_2O_2 (HO_2^-, O_2^{2-}) und dem Jod-*Dissoziations*produkt J^+ zu ersetzen sind. Diese Verfeinerung des Mechanismus bedingt natürlich keinerlei Änderung der schließlich erhaltenen Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der Bruttopartner, wohl aber hätte der damals eingeführte Geschwindigkeitskoeffizient $\overline{M}$ der Linksreaktion $J_2 + H_2O \rightarrow$ der Jod*hydrolyse* eine Umdeutung zu erfahren, indem in $\overline{M}$ der Geschwindigkeitskoeffizient k_0 der Jod*dissoziation* k_0; $J_2 \rightarrow J^+ + J^-$ zu sehen wäre. Dann aber erhält die vieldiskutierte Vermutung [siehe insbesondere *H. A. Liebhafski*, Z. physik. Chem. **155**, 289 (1931)], daß der damals erhaltene Wert von $\overline{M}$ ein Zufallswert sei, eine erhebliche Stütze, und in der Tat zeigte eine erneute Durchrechnung des seinerzeitigen, sich über mehr als 150 Versuchsreihen erstreckenden Versuchsmaterials, daß schon allein bei Einführung der — damals noch nicht geläufigen — Aktivitätskoeffizienten in die bezüglichen, in die Rechnung eintretenden Gleichgewichtskonstanten sich in Hinblick auf den unvermeidlichen Rechenweg über kleine Differenzen dieser Koeffizient $\overline{M}$ ($= k_0$) in gesicherter Form nicht errechnen läßt; er scheint, auf Grund anderweitiger Überlegungen, von erheblichem Betrage zu sein. Ich glaube, daß hiermit eine nicht ganz unwesentliche Unklarheit auf dem Gebiete der physikalischen Chemie des Jods bereinigt ist.

Somit liegt voraussetzungsgemäß praktisch dauernd die Beziehung vor[6]:

$$^{7}\ \frac{[HXO][X^-]}{[X_2][OH^-]} = \frac{K_H{}^{8}}{K_w} = \varrho_1; \quad \frac{[XO^-][X^-]}{[X_2][OH^-]^2} = \frac{K_H K_u}{K_w{}^2} = \varrho_1 \varrho_2,$$

$$\text{wobei } [HXO] = \alpha\,(XO^-) = \frac{1}{1 + \varrho_2 [OH^-]}\,(XO^-);$$

$$[XO^-] = (1 - \alpha)\,(XO^-) = \varrho_2 \frac{[OH^-]}{1 + \varrho_2 [OH^-]}\,(XO^-),$$

wenn (XO^-) der (analytische) Gesamtgehalt an Hypohalogenit ist und das Verhältnis der Dissoziationskonstanten von unterhalogeniger Säure (K_u) und H_2O (K_w) mit $\varrho_2 \left(= \frac{K_u}{K_w}\right)$ bezeichnet wird.

Unter der Annahme praktischer Konstanz von $[OH^-]$ und $[X^-]$ während des Reaktionsablaufes[9], wie eine solche im Experiment wohl durchaus vorliegt, führt, unter Ausschaltung des Erfordernisses des Doppels an unabhängigen Variabeln, die erörterte Gleichgewichtslage zu der Beziehung:

$$-\frac{d(XO^-)}{dt} = \frac{\varrho_1}{\alpha}\frac{[OH^-]}{[X^-]}\left(-\frac{d[X_2]}{dt}\right) = \frac{\varrho_1}{\alpha}\frac{[OH^-]}{[X^-[}\frac{dx}{dt} = 3\frac{dy}{dt} - \frac{dx}{dt},$$

und daher zu dem Zusammenhange:

$$-\frac{d[X_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{\varrho_1}\frac{[X^-]}{[OH^-]}\left(-\frac{d(XO^-)}{dt}\right)$$

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3}\left\{1 + \frac{\varrho_1}{\alpha}\frac{[OH^-]}{[X^-]}\right\}\left(-\frac{d[X_2]}{dt}\right) = \frac{1}{3}\,p\,\frac{dx}{dt},$$

$$= \frac{1}{3}\left\{1 + \frac{\alpha}{\varrho_1}\frac{[X^-]}{[OH^-]}\right\}\left(-\frac{d(XO^-)}{dt}\right) = \frac{1}{3}\,q\,\frac{d(3y - x)}{dt}.$$

---

[6] Eckige Klammerung bedeutet die tatsächliche, runde Klammerung die analytische Konzentration. Halogenid, Alkali, Halogenat und Hypohalogenit, soweit dieses nicht als HXO vorliegt, sei als vollständig dissoziiert angenommen; $[HXO] \doteq (HXO)$.

[7] Es trägt zur Vereinfachung nachstehender Überlegungen erheblich bei, wenn die vorliegenden, lediglich der Tragweite des angenommenen Mechanismus geltenden Ausführungen das Ausmaß von Trihalogenid nicht berücksichtigen; um Mißverständnissen vorzubeugen, wird daher X_2 stets in eckige Klammer gesetzt ($[X_2]$); $[X_2] = K_3 \frac{[X_3^-]}{[X^-]}$.

[8] K_H ist die Hydrolysekonstante. — Die hier angeschriebenen „Gleichgewichtskonstanten" K sind bekanntlich von der ionalen Konzentration abhängig; $K = \frac{K_0}{\Pi f^p}$, wenn mit K_0 die thermodynamische Gleichgewichtskonstante, mit p die bezüglichen Konzentrationspotenzen und mit f die bezüglichen Aktivitätskoeffizienten bezeichnet werden.

[9] $[OH^-]$ und $[X^-]$ in Überschuß, bzw. $[OH^-]$ gepuffert.

Die Faktoren p und q regeln, wie man sieht, den Zusammenhang zwischen den zeitlichen Änderungen der Konzentrationen der Reaktionspartner X_2, XO^-, XO_3^-; ihr Gewicht im Rahmen des Reaktionsverlaufes ergibt sich wie folgt:

ad p, das ist ad (kinetischem) Zusammenhalt von Halogenverbrauch und Halogenatbildung:

p nähert sich um so mehr der Einheit ($p \to 1$), je kleiner $[OH^-]$ (also in Richtung wachsender Acidität) und/oder je größer $[X^-]$ ist; unter den gleichen Bedingungen wächst das Verhältnis $\frac{d(XO_3^-)}{-d(XO^-)}$, zustrebend

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3}\frac{\alpha}{\varrho_1}\frac{[X^-]}{[OH^-]}\left(-\frac{d(XO^-)}{dt}\right) = \frac{1}{3}\left(-\frac{d[X_2]}{dt}\right),$$

das heißt, zustrebend praktisch quantitativer Halogenatbildung[10] aus Halogen unter *(scheinbarer)* Umgehung der Hypohalogenitstufe; im Grenzfall liegt (II) als praktisch ausschließliche Bruttoreaktion vor. Mit $p \to 1$ wird die Konzentration zwischengebildeten Hypohalogenits analytisch verschwindend; in analytisch zugänglichen Konzentrationen drückt sich ihr — *kinetisch* maßgeblicher — Gehalt durch die obige Gleichgewichtsbeziehung aus.

ad q, das ist ad (kinetischem) Zusammenhalt von Hypohalogenitverbrauch und Halogenatbildung:

q nähert sich um so mehr der Einheit ($q \to 1$), je größer $[OH^-]$ (also in Richtung steigender Alkalinität) und/oder je kleiner $[X^-]$ ist; unter den gleichen Bedingungen wächst das Verhältnis $\frac{d(XO_3^-)}{-d[X_2]}$, zustrebend

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3}\frac{\varrho_1}{\alpha}\frac{[OH^-]}{[X^-]}\left(-\frac{d[X_2]}{dt}\right) = \frac{1}{3}\left(-\frac{d(XO^-)}{dt}\right),$$

das heißt, zustrebend praktisch quantitativer Halogenatbildung aus Hypohalogenit:

$$3\,XO^- \to XO_3^- + 2\,X^-$$

unter vorausgehendem praktisch quantitativem Übergang von Halogen[10] in diese Zwischenstufe; im Grenzfall erscheint Halogen an Halogenatbildung praktisch überhaupt nicht beteiligt. Mit $q \to 1$ wird die Konzentration restlichen Halogens analytisch verschwindend; in analytisch zugänglichen Konzentrationen drückt sich dessen — *kinetisch* maßgeblicher — Gehalt durch die obige Gleichgewichtsbeziehung aus.

Man erkennt, daß die Faktoren p und q beiderseits die Gebiete begrenzen, innerhalb deren im Rahmen der Reaktionsverfolgung praktisch entweder bloß X_2 ($p \doteq 1$) oder bloß XO^- ($q \doteq 1$) in ihrer zeitlichen

[10] Das Vorliegen der stöchiometrisch erforderlichen Mengenverhältnisse zwischen X_2 und OH^- wird vorausgesetzt.

Abhängigkeit vom Reaktionsverlaufe bestimmbar wird. Diese Gebiete decken allerdings im allgemeinen weithin das Feld, das experimenteller Bearbeitung in leicht zugänglicher Weise zu Gebote steht. Unter geeigneten Arbeitsbedingungen mag jedoch auch das Zwischengebiet erfaßt werden können; dann führt die Reaktionsverfolgung, wenn g der zur Zeit t noch vorhandene, etwa durch Titration mittels As_2O_3 erfaßte Rest an „Halogen" ist, zu den Beziehungen:

$$g = [X_2] + (XO^-) = a - 3\,y$$

$$[X_2] = g - (XO^-) = g - \frac{\varrho_1}{\alpha}\frac{[OH^-]}{[X^-]}[X_2],$$

$$[X_2] = \frac{g}{1 + \frac{\varrho_1}{\alpha}\frac{[OH^-]}{[X^-]}} = \frac{g}{p},$$

$$(XO^-) = g\,\frac{\frac{\varrho_1}{\alpha}\frac{[OH^-]}{[X^-]}}{1 + \frac{\varrho_1}{\alpha}\frac{[OH^-]}{[X^-]}} = \frac{g}{q}.$$

C. Mechanismus.

Obigen Ausführungen zufolge erschöpft sich die Kinetik des Bruttoverlaufes $X_2 \rightarrow XO_3^-$ in der Kinetik der Reaktion (II); ihr Mechanismus scheint sich wesentlich über zwei Parallelwege[11] zu vollziehen, deren geschwindigkeitbestimmende Teilschritte durch die electron transfer Umsetzungen zwischen

X^+ und $X_2O_2^{2-}$ [12]

und X_2 und XO^- [13]

gegeben sind. Der Stufengang ist der folgende[14], wobei naturgemäß eine gewisse Willkür in Formulierung der einen oder anderen Reaktionslinie nicht vermeidlich ist:

[11] Die Beschränkung auf zwei Parallelwege ist zunächst willkürlich; es mag leicht sein, daß unter geeigneten Bedingungen noch weitere Parallelwege, etwa $X^+ + X^+$, $X^+ + XO^-$, $X_2O_2^{2-} + X_2$, hervortreten [vgl. meine „Kurze Mitteilung", Mh. Chem. 82, 751 (1951)], doch scheinen die beiden im Text angegebenen Parallellinien das experimentelle Gebiet, soweit ich dieses übersehe, im allgemeinen zu decken.

[12] Siehe die in der vorausgehenden Anmerkung zitierte „Kurze Mitteilung".

[13] Diese Reaktionslinie formuliert in gewisser Hinsicht jene Umsetzung, die von *A. Skrabal* bereits in seiner ersten Mitteilung [Mh. Chem. 28, 319 (1907)] für die Halogenatbildung mit HX_3O, der „untertrihalogenigen Säure", als Ausgangsverbindung angenommen wurde [siehe ferner Mh. Chem. 30, 51 (1909)].

[14] Schematisch dargestellt.

$$^{15}\,\sigma\,(X_2 + OH^- \rightleftharpoons HXO + X^-)$$

$$\sigma\,(HXO \rightleftharpoons XO^- + H^+)$$

$$X_2 \overset{16}{\rightarrow} X^+ + X^- \qquad k_2;\ X_2 + XO^- \rightarrow XO + X + X^-$$

$$2\,XO^- \rightarrow X_2O_2^{2-} \qquad X + XO \rightarrow XO^+ + X^-$$

$$^{17,\,18}\,k_1;\ X^+ + X_2O_2^{2-} \rightarrow X_2O_2^- + X \qquad XO^+ + O^{2-} \rightarrow XO_2^-$$

$$X_2O_2^- + X \rightarrow X_2O_2 + X^- \qquad X_2 + XO_2^- \rightarrow XO_2 + X + X^-$$

$$X_2O_2 \rightarrow XO_2^+ + X^- \qquad XO_2 + X \rightarrow XO_2^+ + X^-$$

$$XO_2^+ + O^{2-} \rightarrow XO_3^{-\,19} \qquad XO_2^+ + O^{2-} \rightarrow XO_3^-$$

$$OH^- \rightarrow O^{2-} + H^+ \qquad 2\,(OH^- \rightarrow O^{2-} + H^+)$$

$$3\,(OH^- + H^+ \rightarrow H_2O) \qquad 3\,(OH^- + H^+ \rightarrow H_2O)$$

$$3\,X_2 + 6\,OH^- \rightarrow XO_3^- + 5\,X^- + 3\,H_2O. \qquad \text{(II)}$$

D. Kinetik.

Dem angegebenen Mechanismus zufolge lautet die Kinetik im Gesamtbereich der Umsetzung $X_2 \rightarrow XO_3^-$:

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \frac{1}{3}\,p\left(-\frac{d[X_2]}{dt}\right) = \frac{1}{3}\,q\left(-\frac{d(XO^-)}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3}\,p\,\frac{dx}{dt} =\right.$$

$$= \frac{1}{3}\,q\,\frac{d(3\,y - x)}{dt},$$

$$= k_1\,[X^+]\,[X_2O_2^{2-}] + k_2\,[X_2]\,[XO^-],$$

wobei für die Konzentrationen der geschwindigkeitbestimmenden Partner je nach der vom analytischen Standpunkt aus vorliegenden Beschaffenheit des Systems, die bezüglichen Anfangs- und Gleichgewichtskonzen

---

[15] σ ist linksseitig 2, rechtsseitig 1.

[16] Die Pfeile bedeuten Reaktionsrichtung, ohne Rücksichtnahme auf fallweise Gleichgewichtslagen.

[17] Die beigesetzten k's bedeuten die Geschwindigkeitskoeffizienten, ausgedrückt in Zahl der angeschriebenen „Reaktionslinien" pro Zeiteinheit.

[18] Die geschwindigkeitbestimmende Reaktionslinie ist unterstrichen.

[19] Siehe *E. Abel*, z. B. Helv. chim. Acta **33**, 785 (1950).

trationen einzusetzen sind[20]. Dies führt zu den folgenden kinetischen Beziehungen.

(a) *Kinetik der Reaktion* (II).
Halogenatbildung aus Halogen X_2.

$$[X_2] = \frac{g}{p},$$

$[X^+] = K_h \frac{[X_2]}{[X^-]}$, entsprechend dem Gleichgewichte[21]

$$K_h;\ X_2 \rightleftarrows X^+ + X^-,$$

$[X_2O_2^{2-}] = K_d \frac{[HXO]^2}{[H^+]^2}$, entsprechend dem Gleichgewichte

$$K_d;\ 2\,HXO \rightleftarrows X_2O_2^{2-} + 2\,H^+,$$

$$= \frac{K_d}{K_w^2}[HXO]^2[OH^-]^2 = \frac{K_d}{K_w^2}\varrho_1^2\frac{[X_2]^2[OH^-]^4}{[X^-]^2},$$

$$[XO^-] = \varrho_1\varrho_2\frac{[X_2][OH^-]^2}{[X^-]}.$$

Mithin lautet die Kinetik von (II), der Halogenatbildung aus Halogen:

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \bar{k}_1\frac{g^3[OH^-]^4}{p^3[X^-]^3} + \bar{k}_2\frac{g^2[OH^-]^2}{p^2[X^-]},$$

wo

$$\bar{k}_1 = k_1\frac{K_h K_d K_H^2}{K_w^4},\quad \bar{k}_2 = k_2\frac{K_H K_u}{K_w^2}.$$

---

[20] Die Gleichgewichtsdaten für die X_2- und XO^--Hydrolyse, in Form von ϱ_1 und ϱ_2, sind nachfolgend zusammengestellt (25° C):

Halogen	Cl_2	Br_2	J_2
$\varrho_1 = \frac{K_H}{K_w}$	$4{,}8 \cdot 10^{10}$ *	$5{,}0 \cdot 10^5$ *	$3{,}0 \cdot 10^1$ *
$\varrho_2 = \frac{K_u}{K_w}$	$3{,}6 \cdot 10^6$ **	$2 \cdot 10^3$ †	††

* *G. N. Lewis* und *M. Randall*, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen, übersetzt von *O. Redlich*. Wien: Springer-Verlag. 1927.

** *A. Skrabal*, Mh. Chem. **70**, 168 (1937) (mit *A. Berger*); **71**, 251 (1937) (mit *R. Skrabal*); **73**, 269 (1941); Z. Elektrochem. **48**, 314 (1942).

† *A. Skrabal*, Mh. Chem. **71**, 251 (1937) (mit *R. Skrabal*); Z. Elektrochem. **48**, 314 (1942); vorläufige Schätzung.

†† Siehe Anm. 31.

[21] Dieses Gleichgewicht kann als praktisch dauernd eingestellt angesehen werden; siehe etwa auch Anm. 5.

(b) *Kinetik der Reaktion* [(II) — 3 (I)].

$$3\,XO^- \rightarrow XO_3^- + 2\,X^-$$

Halogenatbildung aus Hypohalogenit[22].

$$(XO^-) = \frac{g}{q},$$

$$[X^+] = K_h \frac{[X_2]}{[X^-]} = K_h \frac{1}{\varrho_1} \alpha \frac{(XO^-)[X^-]}{[OH^-][X^-]} = K_h \frac{1}{\varrho_1} \alpha \frac{(XO^-)}{[OH^-]}{}^{23},$$

$$[X_2O_2^{2-}] = K_d \alpha^2 \frac{(XO^-)^2}{[H^+]^2} = \frac{K_d}{K_w{}^2} \alpha^2 (XO^-)^2 [OH^-]^2,$$

$$[X_2] = \frac{1}{\varrho_1} \alpha (XO^-) \frac{[X^-]}{[OH^-]},$$

$$[XO^-] = (1 - \alpha)(XO^-).$$

Mithin lautet die Kinetik der Halogenatbildung aus Hypohalogenit:

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \bar{k}_1{}^* \frac{g^3 [OH^-]}{q^3 \left\{1 + \frac{K_u}{K_w}[OH^-]\right\}^3} + \bar{k}_2{}^* \frac{g^2 [X^-]}{q^2 \left\{1 + \frac{K_u}{K_w}[OH^-]\right\}^2}{}^{24},$$

wo

$$\bar{k}_1{}^* = k_1 \frac{K_h K_d}{K_H K_w}; \quad \bar{k}_2{}^* = k_2 \frac{K_u}{K_H}.$$

E. Kinetik in den Grenzgebieten.

(a) $p = 1 + \frac{\varrho_1}{\alpha} \frac{[OH^-]}{[X^-]} \doteq 1$; $[X_2] \doteq g \doteq a - x \doteq a - 3\,y$.

---

[22] Es mag nicht ohne Interesse sein zu bemerken, daß die Richtung der Hydrolysereaktion im Zuge der $X_2 \rightarrow XO_3^-$-Umwandlung eine Umkehr erfährt, ermöglicht und verursacht durch die unabhängigen, in den Hydrolysevorgang gleichsam eingreifenden Reaktionslinien, Gruppe E (a). Das Hydrolysegleichgewicht, diesfalls in endlicher Zeit erreicht, wird überschritten, die Überschreitung bleibt aber dank der großen Reaktionsgeschwindigkeit auch in nächster Nähe zum Gleichgewicht so geringfügig, daß dieses unbeschadet der Reaktionsrichtung als dauernd gewährleistet angesehen werden kann.

[23] Schreibt man, wie es wohl gerechtfertigt ist, der unterhalogenigen Säure auch die Dissoziation

$$K_{u^+}; \quad HXO \rightleftarrows X^+ + OH^-$$

zu, so ergibt sich dieser Zusammenhang unmittelbar.

$$K_{u^+} = K_h \frac{K_w}{K_H} = \frac{[X^+]}{[XO^-]} \frac{K_u}{K_w} [OH^-]^2.$$

[24] $\alpha (1 - \alpha) = \varrho_2 \frac{[OH^-]}{\{1 + \varrho_2 [OH^-]\}^2}$.

Halogenatbildung aus Halogen.

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \frac{1}{3}\left(-\frac{d[X_2]}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3}\frac{dx}{dt} = \right.$$
$$= \bar{k}_1 \frac{[X_2]^3[OH^-]^4}{[X^-]^3} + \bar{k}_2 \frac{[X_2]^2[OH^-]^3}{[X^-]}.$$

Der erste Term — der zweite tritt in seinem Ausmaße offenbar zunächst[25] gegenüber dem ersten zurück — deckt sich vollkommen mit der kinetischen Beziehung, die *A. Skrabal*[26] in mühevoller Arbeit für langsame Jodatbildung aus Jod, bei kleinen OH^-- und großen X^--Konzentrationen, aus seinen vielen Versuchsreihen herauszuschälen vermochte, und die er unter Einführung des Trihalogenid-Gleichgewichtes in der Form

$$-\frac{d[X_3^-]}{dt} = \varkappa_1 \frac{[X_3^-]^3[OH^-]^4}{[X^-]^6}$$

als „Zeitgesetz C" bezeichnete. Diese Übereinstimmung, zumal in einer Geschwindigkeitsbeziehung „dreizehnter Ordnung" — wie *Skrabal* zu diesem Zeitgesetze bemerkte —, scheint wohl in der Tat für die Angemessenheit oder zumindest Verträglichkeit des hier vorgetragenen Mechanismus und der hieraus entwickelten Kinetik zu sprechen[27].

(b) $q = 1 + \frac{\alpha}{\varrho_1}\frac{[X^-]}{[OH^-]} \doteq 1$; $(XO^-) \doteq g \doteq b$[28] $- \xi \doteq b - 3y$.

Halogenatbildung aus Hypohalogenit.

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \frac{1}{3}\left(-\frac{d(XO^-)}{dt}\right) = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d\xi}{dt} =$$
[29] $$= \bar{k}_2^* \frac{(XO^-)^2[X^-]}{\left\{1 + \frac{K_u}{K_w}[OH^-]\right\}^2} + \bar{k}_1^* \frac{(XO^-)^3[OH^-]}{\left\{1 + \frac{K_u}{K_w}[OH^-]\right\}^3}.$$

Im erstangeschriebenen Term wird man wohl zweifellos jene Geschwindigkeitsbeziehung zu erkennen haben, die vor allem von *A. Skrabal* für die Umsetzung $XO^- \rightarrow XO_3^-$ „in stark alkalischen Lösungen"[30] in der Form

---

[25] Siehe Abschnitt F.

[26] *A. Skrabal*, siehe insbesondere Mh. Chem. **32**, 815 (1911).

[27] Es ist von historischem Interesse, daß in der hohen Potenz — 3 —, mit der X_2 bzw. X_3^- dank des obwaltenden Mechanismus in die Geschwindigkeitsbeziehung eintritt, einst (1894) „der erste praktische Fall einer Reaktion dritter Ordnung" gesehen wurde [*A. Schwicker*, Z. physik. Chem. **16**, 303 (1895); vgl. allerdings *A. A. Noyes*, ebenda **18**, 130 (1895)]. Daß der in Rede stehende Mechanismus in seinen auf electron transfer sich aufbauenden Reaktionslinien bimolar ist, bedarf wohl kaum des Hinweises.

[28] $b = a$, sofern Hypohalogenit auf dem Wege praktisch völligen Aufbrauches von X_2 erhalten ist.

[29] Die Reihenfolge der Terme ist absichtlich geändert.

[30] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **28**, 319 (1907).

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \varkappa_2 \frac{(XO^-)^2 [X^-]}{[OH^-]}$$

ermittelt wurde, und die er, exemplifiziert für $JO^- \rightarrow JO_3^-$, späterhin als „Zeitgesetz A" bezeichnet hat. Der zunächst etwa auffällige Mangel an formal vollkommener Übereinstimmung scheint mir wenig bedeutungsvoll, zumal je nach dem Zahlenwerte von $\frac{K_u}{K_w}$[31] und dem Betrage der jeweiligen OH^--Konzentration der Nenner sehr wohl eine angenäherte inverse Proportionalität zu $[OH^-]$ — nur eine solch angenäherte liegt vor[32] — vorzutäuschen vermag. Auch dafür, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit sehr erheblicher Verminderung von $[X^-]$ nicht Schritt hält[33], scheint der Zusammenhalt beider Terme Rechenschaft zu geben[34].

---

[31] In Hinblick auf Hypojodit würde eine eingehendere Kritik die genaue Kenntnis des Faktors α, also von K_u erfordern. *Skrabal* identifiziert zunächst, „mit Rücksicht auf den äußerst schwachen Säurecharakter der unterjodigen Säure" [Mh. Chem. **28**, 319 (1907)], [HJO] mit (JO^-), setzt also $\alpha = 1$; in einem sehr viel späteren Zeitpunkt schätzt der gleiche Forscher, eine frühere Mitteilung [*A. Fürth*, Z. Elektrochem. **28**, 57 (1922)] korrigierend, in einer weit ausgreifenden Untersuchung [Z. Elektrochem. **48**, 314 (1942); Ber. dtsch. chem. Ges. **75 B**, 1570 (1942)] „vorläufig" und „der Bestätigung bedürfend" K_u zu $5 \cdot 10^{-13}$, so daß, $\varrho_1 \doteq 50$, $\alpha \doteq 1 + 50\,[OH^-]$ wäre, und daher bei mittlerer OH^--Konzentration nur ein sehr geringer Bruchteil des Gesamthypojodits als unterjodige Säure vorläge; ein Überblick über die in Rede stehenden kinetischen Messungen scheint mir dafür zu sprechen, daß der erstgenannte Standpunkt den Tatsachen angenäherter entspricht, und daß die Dissoziationskonstante der unterjodigen Säure in der Größenordnung von etwa 10^{-14} gelegen sein dürfte.

[32] Der Einfluß der ionalen Konzentration, der verwischend wirkt, mag nicht übersehen werden; siehe weiter unten.

[33] *A. Skrabal* (mit *R. Hohlbaum*), Mh. Chem. **37**, 191 (1916).

[34] Im Falle eines *Zusatzes* von unterhalogeniger Säure (Konzentration $\{HXO\}$), wie ein solcher praktisch wohl nur bei Chlor ermöglicht ist, tritt $\{HXO\}$ an Stelle der Konzentration $\alpha\,(XO^-)$ $\left(= - \frac{(XO^-)}{1 + \frac{K_u}{K_w}[OH^-]}\right)$ lediglich hydrolytisch entstandener unterhalogeniger Säure; der nun weitgehend hervortretende *zweite* — trimolare — Term führt zu der Geschwindigkeitsbeziehung

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \bar{k}_1^* \{HXO\}^3 [OH^-] = \bar{k}_1^* \{HXO\}^2 [OH^-] \cdot \frac{1}{K_u} [H^+] [XO^-] =$$
$$= k_1 \frac{K_h K_d}{K_H K_u} \{HXO\}^2 [XO^-],$$

der — X = Cl — wohlbekannten Geschwindigkeitsgleichung für die Umwandlung von Hypochlorit zu Chlorat; vgl. meine vorausgegangene „Kurze Mitteilung", l. c.; der daselbst angegebene Koeffizient ist, wie man leicht erkennt, mit obigem identisch.

Der detaillierten Kinetik dieser letzteren Reaktion gelten eine Reihe späterer Publikationen von *A. Skrabal* [Mh. Chem. **71**, 251 (1938) (mit

F. Kinetik im Zwischengebiet.

$$p \not\to 1;\ q \not\to 1.$$

Diese Kinetik ergibt sich aus den in Abschnitt D enthaltenen Formulierungen bei Einsetzung der Werte für p und q. Sie kann jedoch auch unmittelbar aus den experimentell gefundenen (Titer-) Angaben g ermittelt werden.

Auf einem OH^--Niveau, auf dem im Ablauf zu XO_3^- wohl noch X_2 als reagierende Komponente erscheint, auf dem jedoch die Konzentration von HXO nicht mehr hinreichend ist, um von den beiden ad $X_2 \to XO_3^-$ entwickelten Termen (S. 1035) den in bezug auf X_2 trimolaren voll hervortreten zu lassen, wird langsam ansteigendes $[XO^-]$, innerhalb g merklich werdend[35], sich zugunsten des in bezug auf X_2 bimolaren Terms auswirken. Dann wechselt die *tri*molare Geschwindigkeitsgleichung („Zeitgesetz C") in Richtung der *bi*molaren Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = k_2[X_2][XO^-] = k_2 \frac{g}{p} \cdot (1-\alpha)\frac{g}{q} =$$

$$= k_2(1-\alpha)\frac{g^2}{\left\{1+\frac{\varrho_1}{\alpha}\frac{[OH^-]}{[X^-]}\right\}\left\{1+\frac{\alpha}{\varrho_1}\frac{[X^-]}{[OH^-]}\right\}} =$$

$$= k_2\frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{\varrho_1\frac{[OH^-]}{[X^-]}g^2}{\left\{1+\frac{\varrho_1}{\alpha}\frac{[OH^-]}{[X^-]}\right\}^2} = \bar{k}_2\frac{\frac{[OH^-]^2}{[X^-]}g^2}{\left\{1+\frac{K_H}{K_w}\left(1+\frac{K_u}{K_w}[OH^-]\right)\frac{[OH^-]}{[X^-]}\right\}^2},$$

wie sich auch unmittelbar aus Abschnitt D (a) ergibt. *Skrabal*[36] fand, unter offenbar ähnlichen Bedingungen, im Zuge der $X_2(J_2) \to XO_3^-(JO_3^-)$-Reaktion gleichfalls Übergang von Trimolarität zu Bimolarität und kleidete diese bimolare Beziehung in die Form

---

R. Skrabal); **72**, 223 (1939); siehe auch ebenda **70**, 168 (1937) (mit *A. Berger*)], die in Zusammenhalt mit der umfassenden, fallweise nach zwei Richtungen degenerierenden Formel (siehe Anm. 3), die sich aus dem von *Skrabal* angenommenen Mechanismus ergibt, experimentelle Daten in sehr befriedigender Übereinstimmung findet und weiterhin auf kritischem Wege zu der genannten Dissoziationskonstante von HClO gelangt (siehe Anm. 31). Wie weit diese Ergebnisse auch durch den hier aufgezeigten Mechanismus gedeckt werden, soll in anderem Zusammenhange berichtet werden. Daß dieser Mechanismus — gleich dem von *Skrabal* angegebenen — äußerlich so verschiedene Formen der Kinetik, wie jene der Hypohalogenitbildung aus Halogen in möglichst schwach alkalischer Lösung und der Halogenatbildung aus Hypohalogenit in stark alkalischer Lösung, umfaßt, sei besonders vermerkt.

[35] Im allgemeinen, wenn auch vielleicht nicht durchwegs entscheidend, durch die „Jodkaliumprobe" nachweislich; *A. Skrabal*, Mh. Chem. **32**, 815 (1911), speziell S. 822.

[36] *A. Skrabal*, insbesondere Mh. Chem. **32**, 815 (1911).

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = \varkappa_2 \frac{[OH^-]\, g^2}{[X^-]} \qquad (\text{„Zeitgesetz B“}),$$

ohne daß die Potenzen von $[OH^-]$ und $[X^-]$ ($[J^-]$) sich so starr erwiesen hätten, daß nicht in diesem Zeitgesetz eine Glättung der obigen theoretischen Beziehung würde gesehen werden können.

Bei der Vielfalt, in der sich, wie wir gesehen haben, Gleichgewichtskonstanten bei den Reaktionen in dem betrachteten System zur Formung jener multiplikativen Koeffizienten vereinigen, die den betreffenden Konzentrationsfunktionen zugehören, und bei der unmittelbaren Abhängigkeit der letzteren von Gleichgewichtskonstanten ist schließlich Einfluß von *Neutralsalzen* (Einfluß der ionalen Konzentration), wie ein solcher durchwegs gefunden und insbesondere von *A. Skrabal*[37] eingehend studiert worden ist, durchaus zu erwarten; was die genannten Koeffizienten anbelangt, so wird in Hinblick auf deren Zusammensetzung und auf die Wirksamkeit der Aktivitätskoeffizienten dieser Einfluß im allgemeinen zu Beschleunigungen führen, doch wird ein fallweise gegenteiliger Gang dieser Größen gewiß nicht auffällig sein, zumal bei einer Reaktion, deren Koeffizient k, wie dies bei der $X_2 \rightarrow$ $\rightarrow XO_3^-$-Umsetzung (S. 1035) der Fall ist ($\bar{k}_1$), sich aus vier Gleichgewichtskonstanten aufbaut, von denen die eine (K_H) in zweiter, eine andere (K_w) in vierter Potenz auftritt. Was schließlich die *Temperaturkoeffizienten* dieser Reaktionen betrifft, so können und werden es die eben genannten Verhältnisse sein, die in ihrer verzweigten Wirksamkeit leichthin Temperaturabhängigkeiten zur Folge haben, die, ausgedrückt als Temperaturkoeffizienten, scheinbar abnorme Beträge dieser letzteren herbeizuführen vermögen; solch starke Temperatureinflüsse wurden in der Tat experimentell gefunden[38].

Zusammenfassung.

Die vielfach experimentell und theoretisch behandelten Reaktionen im System Halogen + Alkali werden vom kinetischen Standpunkt einer erneuten Betrachtung unterworfen. Es wird ein Mechanismus zur Diskussion gestellt, der lediglich Walten von electron transfer Umsetzungen voraussetzt. Die aus diesem Mechanismus abgeleitete Kinetik führt sowohl für $X_2 \rightarrow XO^-$ als für $XO^- \rightarrow XO_3^-$-Umsetzung zu Formulierungen, die sich — teils vollkommen, teils sehr angenähert — mit Beziehungen decken, die auf Grund eines sehr viel komplizierteren Mechanismus abgeleitet und experimentell geprüft sind. Verschiedentliche auffällige Einzelheiten im Reaktionenspiel scheinen durch den angenommenen Mechanismus gleichfalls ihre Deutung zu finden.

[37] *A. Skrabal*, insbes. Mh. Chem. **32**, 167, 185, 815 (1911).

[38] *A. Skrabal*, insbes. Mh. Chem. **33**, 99 (1912); **35**, 697, 1157 (1914); **36**, 237 (1915); (mit *S. R. Weberitsch*); **37**, 535 (1916) (mit *J. Gruber*).

Glimmlichtelektrolyse XIX.

Die Reduktion von Schwefelsäure in wäßriger Lösung.

Von

W. Kohl und **A. Klemenc.**

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Okt. 1951.)

Über das Verhalten verdünnter Schwefelsäure bei der Glimmlichtelektrolyse ist schon wiederholt berichtet worden[1], wobei ausschließlich die Oxydation in Betracht gezogen worden ist. Eine weitere eingehende Untersuchung des Systems H_2SO_4—H_2O hat gezeigt, daß auch eine Reduktion der Schwefelsäure stattfindet, die zwar im Verhältnis zur Oxydation viel geringer ist, sich aber immerhin deutlich feststellen läßt. Die Reduktion wurde an der gebildeten schwefeligen Säure gemessen. Da aber auch eine Trübung des Elektrolyten eintritt, die auf abgeschiedenen Schwefel hinweist, wäre auch eine Bildung von Schwefelwasserstoff möglich.

Das ist natürlich bemerkenswert, denn es findet ein gleichzeitiger Vorgang, Oxydation und Reduktion, an ein und demselben Stoff statt. Das ist möglich, wenn man beachtet, daß bei einer G. E. stets zwei Phasen vorliegen: die Gasphase über dem Elektrolyten und die flüssige Phase, das heißt die Lösung. Die erstere steht unter der Einwirkung der in der Glimmentladung sich bildenden Ionen und freien Radikale. In der Gasphase kann nur dann Reaktion eintreten, wenn der Elektrolyt flüchtig ist. Das zeigt vorliegende Untersuchung recht deutlich: freie Schwefelsäure gibt bei der G. E. Schwefeldioxyd, Sulfate praktisch nicht. Der

---

[1] *A. Klemenc* und *H. F. Hohn*, Z. physik. Chem. **166**, 343 (1933). — *A. Klemenc* und *Th. Kantor*, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 359 (1935). — *A. Klemenc* und *H. Kalisch*, Z. physik. Chem. **182**, 91 (1938). — *A. Klemenc*, Z. physik. Chem. **183**, 297 (1939); Z. anorg. allg. Chem. **240**, 167 (1939); Mh. Chem. **75**, 42 (1944); **76**, 38 (1944).

gleichzeitig mit dem Reduktionsvorgang verlaufende Oxydationsvorgang (der viel größer ist) findet wahrscheinlich nur in der Lösung statt. Da die eigentlich wirksamen Bestandteile in der Gasphase entstehen, muß der in der Lösung beobachtete Vorgang nach Auftreffen dieser wirksamen Bestandteile auf die Lösungsoberfläche zustande kommen.

Experimentelles.

Die G. E. wird in einem 500 ccm fassenden Gefäß G durchgeführt, welches mit 3 Ansätzen versehen ist (Abb. 1). Zwei dieser Ansätze dienen zur Einführung der beiden Elektroden A und K (Metallschliffe s_1, s_2). Der 3. Ansatz, Schliff s_3, führt über einen Rückflußkühler R zu einer (fallweise zwei)

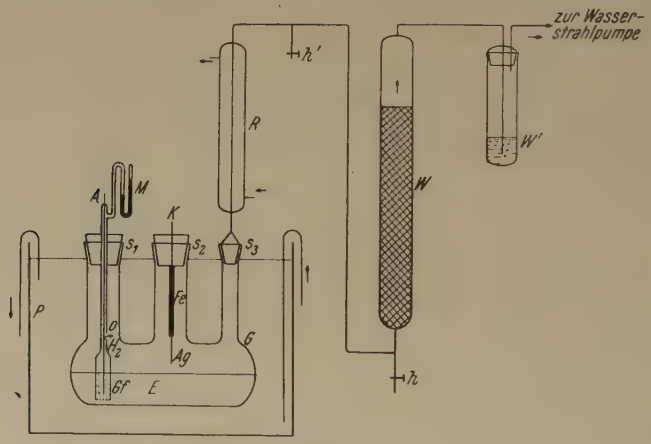


Abb. 1.

Absorptionseinrichtungen W (Höhe 25 ccm, gefüllt mit *Raschig*-Glasringen) und W', welche das gebildete Schwefeldioxyd aufnehmen. Das Absorptionsmittel wird über den Hahn h eingeführt und am Schluß des Versuches zur Analyse wieder entnommen. Die Menge des Elektrolyten E beträgt bei allen Versuchen 250 ccm. Jeder Versuch wird mit einer frischen Lösung durchgeführt. Das Elektrolysengefäß befindet sich in einer Wanne P, durch die Leitungswasser (Temp. etwa 9°) fließt.

Die Anode A ist ein Silberstift Ag von etwa 5 mm Durchmesser, die an einem dicken Eisenstab Fe befestigt ist. Der Abstand der Anode von der Flüssigkeit war immer gleich und betrug etwa 8 mm. Die Kathode K besteht auf einem 2 mm starken Silberdraht, der zur Vermeidung kathodischer Reduktion sich in einer Glasröhre befindet, die sie von der übrigen Flüssigkeit durch die Glasfritte Gf trennt. Der gebildete Wasserstoff entweicht durch die Öffnung o. Den Druck im System mißt das Manometer M. Hahn h' dient zur Auffüllung des Vakuums am Schluß des Versuches.

Alle Elektrolysen sind mit der Anode im Gasraum durchgeführt, das heißt, es sind Reaktionen im Kathodenfall untersucht worden.

Da in der G. E. stets das Zusammenwirken einer großen Reihe von Parametern vorliegt, muß man bestrebt sein, diese möglichst konstant zu halten. Aus diesem Grunde wurde in allen Fällen eine gleiche Anzahl von Coulomb (320 bis 330) in genau 2 Stdn. angewendet. Die Stromstärke betrug 60 mA, die Brennspannung im Durchschnitt 500 V.

Das gebildete Schwefeldioxyd wird in *W* absorbiert. Als Absorptionsmittel wird eine alkalische Wasserstoffperoxydlösung verwendet, die nicht verbrauchte Lauge wird mit 0,1 n Salzsäure zurücktitriert.

Es ist auch eine jodometrische Methode verwendet worden[2]. Als Absorptionsmittel diente eine saure Kaliumjodatlösung von bekanntem Titer. Die Reaktion bei der Absorption des Schwefeldioxyd vollzieht sich nach der Gleichung

$$2\,JO_3' + 5\,SO_3'' + 2\,H^{\cdot} = 5\,SO_4'' + H_2O + J_2, \qquad (1)$$

$$J_2 + SO_3'' + H_2O = SO_4'' + 2\,H^{\cdot} + 2\,J'. \qquad (2)$$

Da stets Jodat im Überschuß war, verlief die Reduktion nur nach Gl. (1). Am Schluß wurde das ausgeschiedene Jod durch Erwärmung ausgetrieben und das Jodat nach Zusatz von Kaliumjodid zurücktitriert. Diese Methode hat sich jedoch für unsere Zwecke als nicht entsprechend erwiesen, denn sie zeigte gegenüber der ersten immer zu niedrige Werte. Es ist auch in besonderen Versuchen gefunden worden, daß, sobald noch ein zweites Absorptionsgefäß vorgeschaltet war, in diesem stets Schwefeldioxyd festgestellt werden konnte.

Die Gegenüberstellung der beiden Untersuchungsmethoden gibt jedoch die Gewißheit, daß es sich wirklich um Schwefeldioxyd handelt und nicht um möglicherweise mitgerissene Schwefelsäure.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 2 bis 4 enthalten. Es bedeutet hier immer o_c die Menge Sauerstoff in ccm, die nach dem *Faraday*-Gesetz den angewendeten Coulomb entsprechen; (SO_2) sind diejenigen ccm Sauerstoff unter Normalbedingungen, die bei der Reduktion $SO_3 \rightarrow$ $\rightarrow SO_2 + {}^1/_2\,O_2$ entstehen. Sie sind der gebildeten Menge Schwefeldioxyd äquivalent. Das Verhältnis $(SO_2)/o_c$ ist demnach ein Maß für die pro Coulomb gebildete Menge Schwefeldioxyd.

o_c [in ccm Sauerstoff] $= k \cdot$ Cu [in Gramm] $= k' \cdot$ Coulomb $= k' \cdot$ Cb,

(SO_2) [in ccm Sauerstoff] $= k'' \cdot SO_2$ [in Gramm],

$$(SO_2)/o_c = K \cdot \frac{SO_2\,[\text{in Gramm}]}{Cb}$$

[2] *A. Kurtenacker*, Die Chemische Analyse, Bd. 38, S. 81ff. Stuttgart: F. Enke. 1938.

In der Abb. 2 ist $(SO_2)/o_c$ in Abhängigkeit von der Molarität der verwendeten Schwefelsäure aufgetragen. Die angegebenen Punkte sind gewertet. Zuweilen gab es Ergebnisse, die ganz aus der Reihe fielen. Es konnten meistens die Abweichungen auf zufällige Änderungen zurückgeführt werden. In allen Fällen ist auch die Gesamtoxydation der Schwefelsäure $S = s_1 + s_2 + s_3$[1] bestimmt worden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Abb. 2 eingetragen. Man beachte die stark verschiedenen Maßzahlen bezüglich $(SO_2)/o_c$ und S/o_c. Nach dem Bilde sieht es so aus, als ob Oxydation und Reduktion gleichsinnig verlaufen:

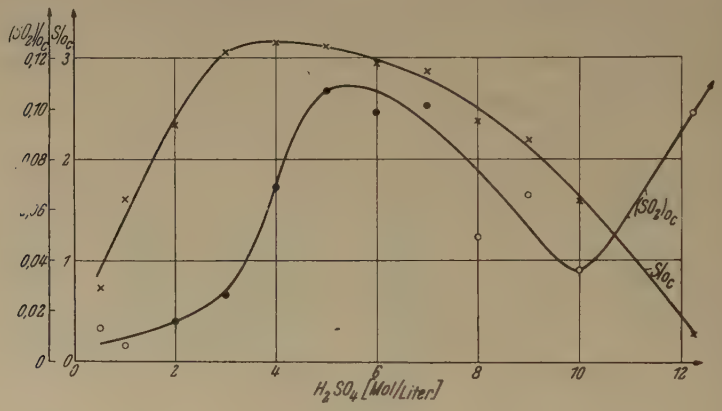


Abb. 2.

dem Maximum der Oxydation S/o_c entspricht ein solches für die Reduktion $(SO_2)/o_c$. Erst bei den hochkonzentrierten Schwefelsäuren ändert sich dies. Hier sind jedoch bereits so extreme Bedingungen vorhanden, daß ein direkter Vergleich keine Sicherheit mehr bietet.

Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat geben in bei Zimmertemperatur gesättigter Lösung bei der G. E. praktisch kein Schwefeldioxyd. Die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen sind in den Abb. 3 und 4 enthalten. Eine gesättigte Magnesiumsulfatlösung ist etwa 2,6 molar. Der hier erhaltene Wert für $(SO_2)/o_c$ wird nun mit Werten verglichen, die man erhält, wenn man

a) eine 2,6 m. Schwefelsäure,

b) eine 2,6 m. $Mg(HSO_4)_2$-Lösung (hergestellt durch Mischen der entsprechenden Mengen Magnesiumsulfat und konz. Schwefelsäure) verwendet. Letztere ist bezüglich freier Schwefelsäure 1,3 molar. In der konz. Magnesiumsulfatlösung ist die Säurekonzentration Null. Die Molarität bezüglich SO_4 ist an allen Stellen gleich. Für Ammonsulfat (Abb. 4) gelten analoge Überlegungen. Die Bildung von Schwefeldioxyd ist demnach, wie man aus den Abbildungen ersieht, von den Mengen an

freier Schwefelsäure abhängig. Die mit □ bezeichneten Punkte sind aus der Abb. 2 für reine Schwefelsäure entnommen. Man sieht eine vollständige Übereinstimmung; das Sulfat wirkt gleichsam als Verdünnungsmittel für die Säure.

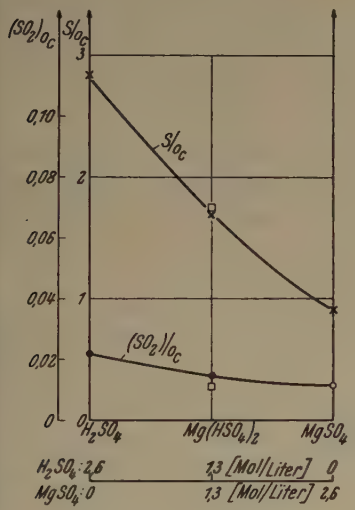


Abb. 3.

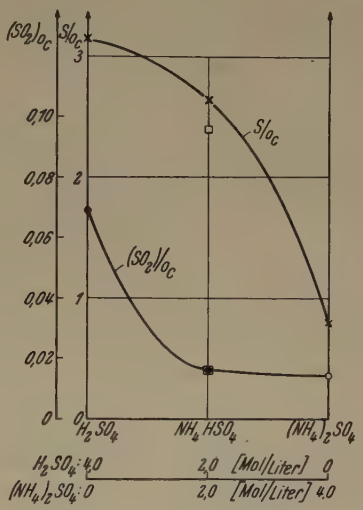


Abb. 4.

An Stellen, die mit ● bezeichnet sind, wurde der Elektrolyt während des Versuches trüb. Bei den mit ○ bezeichneten Versuchen blieb die Flüssigkeit klar.

Zusammenfassung.

Bei der G. E. verdünnter Schwefelsäure findet sowohl eine Oxydation als auch eine Reduktion — Bildung von Schwefeldioxyd — statt. Letztere ist im Verhältnis zur ersteren wesentlich geringer. Gesättigte Magnesiumsulfat- und Ammonsulfatlösungen geben kein Schwefeldioxyd. Die Reduktion findet in der Gasphase statt. Für ihr Zustandekommen ist die Flüchtigkeit des Elektrolyten notwendig. Die Oxydation vollzieht sich an der Flüssigkeitsoberfläche.

Vergleichende Untersuchungen an den mit Wasser fällbaren Anteilen von Organosolvligninen der europäischen Fichte.

Von

A. Wacek und J. Hlava.

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 2. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Nov. 1951.)

Im Bestreben, ein möglichst unverändertes Lignin zu erhalten, wurde die Extraktion dieses Holzanteils mit allen möglichen organischen Lösungsmitteln versucht. Für die so gewonnenen Präparate hat *K. Freudenberg*[1] die Bezeichnung Organosolvlignine gewählt. Die Auslösung gelingt unter milden Bedingungen nur, wenn gleichzeitig geringe Mengen Mineralsäuren, hydrolytisch wirkende Salze oder Halogene anwesend sind (oder in bestimmter Weise halogenierte Lösungsmittel verwendet werden), in Abwesenheit dieser meist als „Katalysatoren" bezeichneten Stoffe nur bei wesentlich höherer Temperatur, bei der dann offenbar aus dem Holz entstehende organische Säuren die Rolle des Katalysators übernehmen. Das allem Anschein nach notwendigerweise mit einem hydrolytischen Vorgang gekoppelte Herauslösen führt in der Regel auch nur zur Gewinnung und Entfernung eines verhältnismäßig kleinen Anteils des Lignins. Erst in neuester Zeit gelang es *K. Freudenberg* und *W. Stumpf*[2], mit inerten Lösungsmitteln auch bei Zimmertemperatur bis 85% des Lignins zu extrahieren.

Geringe Mengen (8 bis 10% des Gesamtlignins) lassen sich aber, wie *F. E. Brauns*[3] gezeigt hat, auch ohne Zusatz von Säuren und bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkohol in Lösung bringen. Dieses interessante, auf schonendste Weise gewonnene „native Lignin" von

---

[1] *K. Freudenberg* und *E. Plankenhorn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 857 (1942).

[2] Angew. Chem. **62**, 537 (1950).

[3] J. Amer. chem. Soc. **61**, 2120 (1939).

sehr heller Farbe zeigt Reaktionen, besonders auch Farbreaktionen, die andere, unter energischeren Bedingungen gewonnene Präparate nicht mehr aufweisen und wird in letzter Zeit daher vielfach als Standard-Vergleichspräparat herangezogen, da hier die Annahme, ein möglichst unverändertes Produkt in Händen zu haben, noch am meisten Berechtigung hat. Die ersten Fraktionen des von *Freudenberg* und *Stumpf* erhaltenen Lignins stimmen mit dem nach *Brauns* hergestellten weitgehend überein, während die späteren einen höheren Methoxylgehalt aufweisen.

Bei den meisten Organosolvligninen hatte man aber sehr bald die Beweise in der Hand, daß es sich bei der Auslösung nicht um einen rein physikalischen oder einen einer Hydrolyse folgenden rein physikalischen Lösungsvorgang handelt, da zweifellos in den gewonnenen Ligninpräparaten Eintritt des jeweiligen Lösungsmittels — und zwar in chemischer Bindung — feststellbar war. Bei den Lösungsmitteln mit alkoholischen Hydroxylgruppen zeigte sich dies schon im abnorm hohen Alkoxylgehalt der isolierten „Lignine“[4], was besonders von *E. Hägglund* und *H. Urban*[5] auch mit höheren Alkoholen untersucht wurde. *H. Hibbert*[6] konnte dann bei seinen durch Alkoholyse isolierten monomeren Bausteinen auch die Art dieser chemischen Bindung feststellen, da in diesen die Alkoholradikale in Ätherbindung an einer Ketolgruppierung wiedergefunden wurden. Bei phenolischen Lösungsmitteln zeigt die Gewichtszunahme des Lignins, daß ebenfalls ein Eintritt des Phenols stattfindet. Von diesem ist nur ein minimaler Anteil wieder abspaltbar und es konnte auch gezeigt werden, daß bei der Verknüpfung eine C—C-Kondensation in o-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe eine Rolle spielt[7].

Bei den zahlreichen Versuchen, die mit den verschiedensten organischen Säuren durchgeführt wurden, können Veresterungen, bei Oxy- und Mercaptosäuren noch andere Reaktionen eintreten.

Wie verhalten sich nun aber Lösungsmittel mit anderen funktionellen Gruppen, bei denen eine Verätherung oder eine Veresterung nicht stattfinden kann, oder solche, bei denen überhaupt keine funktionelle Gruppe vorhanden ist, insbesondere also z. B. Ketone oder inerte Lösungsmittel?

Von der Gruppe der Ketone war gelegentlich Aceton als Extraktionsmittel versucht worden. Bei methyliertem Buchenholz[8] lassen sich nach der Methode der „Primärlignin“-Herstellung von *A. Friedrich*

---

[4] *A. Friedrich* und *J. Diwald*, Mh. Chem. **46**, 31 (1925). — *B. Holmberg* und *S. Runius*, Svensk kem. Tidskr. **37**, 189 (1925).

[5] Cellulosechemie **8**, 69 (1927); **9**, 49 (1928).

[6] *H. Hibbert, A. B. Cramer* und *M. J. Hunter*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 509 (1939). — *H. Hibbert*, Paper Trade J. **1941**, TAPPI Section 39.

[7] *A. Wacek* und *H. Däubner-Rettenbacher*, Mh. Chem. **81**, 266 (1950).

[8] *A. v. Wacek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1604 (1928).

nennenswerte Mengen methylierten Lignins herauslösen. *A. Friedrich*[9] selbst hat auf diese Weise auch aus nichtmethyliertem Fichtenholz ein Acetonlignin gewonnen, das einen Methoxylgehalt von 10,71% aufwies, der aber nach Umfällen aus alkohol. Lösung mit Äther auf 14,5 bis 15,5% stieg. Er schloß daraus auf eine Aufnahme von Aceton durch das Lignin, das aber allein durch das Umfällen wieder abgespalten würde. Eine chemische Bindung wäre darnach kaum vorstellbar. *K. Freudenberg*[10] hat in letzter Zeit ebenfalls Acetonlignin, aber ohne Salzsäurezusatz aus Fichtenholz hergestellt. Die Ausbeuten sind nicht groß, der Methoxylgehalt war 16,01%.

Bei Verwendung verschiedener Ketone erhofften wir aus den analytischen Daten der Ketonlignine vielleicht einen Rückschluß ziehen zu können, ob auch Ketone in die entsprechenden Organosolvlignine in chemischer Bindung eintreten. Zu diesen analytischen Vergleichen zogen wir dann noch Äthanol- und Methanollignin, zum Teil Dioxanlignin und Hydrotroplignin, das nach dem Verfahren von *R. H. McKee*[11] also ohne organische Lösungsmittel) hergestellt wurde, heran. Wir bestimmten von den funktionellen Gruppen die Methoxylgruppe, den aktiven Wasserstoff und die Carbonylgruppe, letztere teils durch den nicht Methan liefernden Verbrauch an *Grignard*scher Lösung indirekt, teils auch direkt durch Phenylhydrazonbildung und fallweise noch —C—CH_3-Gruppe und abspaltbares Isopropyliden.

Die Herstellung von Acetonlignin aus Fichtenholzmehl nach der Methode von *Friedrich* zur Gewinnung des sogenannten „Primärlignins" ergab nur sehr geringe Ausbeuten. Wir haben die Einwirkungszeit der verd. Salzsäure (1 : 1) von 24 Stdn. bis zu 3 Monaten ausgedehnt, nach dieser Vorhydrolyse mit Aceton bei Zimmertemperatur wochenlang oder mit siedendem Aceton von 8 bis 24 Stdn. behandelt — die Ausbeuten an Lignin betrugen nur einige Zehntel bis höchstens 2% des Holzgewichtes. Eine bemerkenswerte Verbesserung der Ausbeute (bis 14%) ist nur bei Druckkochung und wesentlich höherer Temperatur (150°) zu erzielen. Bei allen längeren oder energischeren Behandlungen mit Aceton in Gegenwart von Salzsäure machen sich aber auch schon die Selbstkondensationsprodukte des Acetons, Mesityloxyd und Phoron, störend bemerkbar.

Wir versuchten daher, die beiden sich möglicherweise abspielenden Vorgänge — Hydrolyse und Extraktion — zu trennen. Wir wuschen das Holzmehl nach langer Einwirkung der verd. Säure bis zum Ver-

---

[9] *A. Friedrich*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **168**, 50 (1927); **176**, 127 (1928).

[10] *K. Freudenberg* und *W. Heimberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **83**, 527 (1950); „Das Papier" **4**, 317 (1950).

[11] Ind. Engng. Chem. **38**, 382 (1942).

schwinden der Säurereaktion und behandelten erst dann bei 120° mit Aceton. Dabei konnten nur Spuren Lignin ausgelöst werden. Ebenso geht aus unbehandeltem Holz mit Aceton allein bei 120° praktisch nichts in Lösung, es ist also die gleichzeitige Anwesenheit von Aceton und Säure für den Vorgang maßgebend. Dies spricht für eine Reaktion des Lignins mit dem Aceton, wofür dann auch andere Hinweise gefunden wurden.

H. v. Euler[12] hat festgestellt, daß α-Oxyketone in alkalischer Lösung zu drei Viertel in der Endiolform vorliegen.

Eine alkalische Vorbehandlung des Holzes, die wir vornahmen, um vielleicht die Bildung einer solchen Gruppierung aus einer Ketolgruppierung des Ligninbausteins, wie sie im *Hibbert*schen Monomeren nachgewiesen wurde, zu begünstigen und diese erst dann mit Aceton nach Art der Acetonzucker zu kondensieren und so abzufangen, erbrachte keine höhere Ausbeute.

Die mit Aceton unter Salzsäurezusatz gewonnenen Lignine hatten je nach Behandlung schwankende Metnoxylgehalte (10,3 bis 13,9%), ohne einen irgendwie gearteten gesetzmäßigen Zusammenhang erkennen zu lassen. Am häufigsten wurden Werte um 10,3% gefunden. Offensichtlich liegen keine einheitlichen Präparate vor. Bei einem konnten wir auch eine Trennung in einen laugelöslichen, höhermethoxylierten Anteil und einen laugeunlöslichen mit niedrigerem Methoxylgehalt durchführen.

Zahlreiche Versuche, die Salzsäure durch einen anderen „Katalysator" — wir versuchten vor allem Borsäure — zu ersetzen, führten ebensowenig zu brauchbaren Ergebnissen. Wir arbeiteten durchwegs bei einer Temperatur von 120°. Erst bei sehr hohen Zusätzen von Borsäure (10 bis 20 g auf 20 g Holz) gehen größere Mengen in Lösung (5 bis 15% des Holzes). Der Methoxylgehalt ist aber um so niedriger, je größer die Ausbeute an „Lignin" ist und sind auch hier die Präparate in verschieden hoch methylierte Anteile zu trennen.

Th. Kleinert und *K. v. Tayenthal*[13] haben schon vor vielen Jahren gezeigt, daß man bei höherer Temperatur mit Alkohol-Wasser-Gemischen (1 : 1) einen großen Teil des Holzes in Lösung bringen kann, auch wenn keine Mineralsäure zugesetzt wird. Wir haben diesen Versuch mit Äthylalkohol und in gleicher Weise mit Methylalkohol- und Aceton-Wasser-Gemischen durchgeführt und erhielten dabei äußerlich und in ihren Eigenschaften sehr ähnliche Lignine in einer Menge von rund 10% des Holzgewichtes. Das mit Aceton gewonnene hatte einen Methoxylgehalt von 14,5%, das mit Äthanol von 16,31% (als Methoxyl berechnet) und das mit Methanol von 17,47%. Die Alkoxylgehalte dieser Alkohol-

---

[12] Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **26**, 12 (1949).
[13] D. R. P. 53274; Z. angew. Chem. **44**, 788 (1931).

lignine sind zwar wesentlich niedriger wie die der nach *F. E. Brauns* und *H. Hibbert* hergestellten Methanol- und Äthanollignine, doch geht aus den Zahlen klar hervor, daß auch bei der Druckkochung mit wäßrigen Alkoholen diese mit dem Alkohol reagieren und somit kein natives Lignin isoliert wird.

Wir konnten aber auch die sehr auffällige Beobachtung machen, daß sich einzelne Lignine wechselseitig ineinander überführen lassen. Wird nämlich das Acetonlignin unter gleichen Bedingungen wie das Holz selbst mit Äthylalkohol-Wasser-Gemischen behandelt, so geht es in ein Äthylalkohollignin[14] mit dem gleichen Alkoxylgehalt wie das direkt aus Holz gewonnene über (16,45% —OCH_3). Umgekehrt gibt ein Äthylalkohollignin bei gleicher Behandlung mit Aceton ein Produkt mit 14,56% Methoxyl, was dem direkt gewonnenen Acetonlignin entspricht.

Die Übereinstimmung beschränkt sich aber nicht allein auf den Methoxylgehalt, sondern geht wesentlich weiter, was besonders bei einem Vergleich mit den Werten anderer funktioneller Gruppen — aktiver Wasserstoff und Carbonyl — über die später noch eingehender berichtet wird, zum Ausdruck kommt.

Tabelle 1.

Ligninart	%—OCH_3	%—akt. H	%=C=O
Acetonlignin (aus Holz)	14,50	0,74	5,93
Acetonlignin (aus Äthylalkohollignin)	14,56	0,75	5,45
Äthylalkohollignin (aus Holz)	16,31	0,65	3,57
Äthylalkohollignin (aus Acetonlignin)	16,45	0,64	3,50

Die wäßrigen Acetonlösungen waren nach der Druckkochung sauer (pH = zirka 4,5). Wir versuchten daher auch hier, ob sich vielleicht ein hydrolytischer Vorgang von der eigentlichen Extraktion getrennt durchführen läßt. Wir erhitzten Holz zuerst mit Wasser allein durch 3 Stdn. auf 180°, trockneten nach Absaugen den Rückstand an der Luft und erhitzten dann erst in zweiter Stufe während 1 Std. mit Aceton allein auf die gleiche Temperatur. Dabei erhält man ungefähr nur ein Drittel der Ausbeute wie bei Kochung mit 50%igem Aceton in einer Stufe und das erhaltene Lignin hat einen wesentlich niedrigeren Methoxylgehalt (10,27%). Es läßt sich mit Lauge nicht in verschieden hochmethylierte Anteile trennen.

Auch bei Druckkochung mit Wasser und Aceton ist also die gleich-

[14] Wir bezeichnen die nach *Kleinert-Tayenthal* hergestellten Alkohollignine in dieser Weise, um eine Verwechslung mit den durch Alkoholyse nach *Brauns-Hibbert* gewonnenen Methanol- und Äthanolligninen zu vermeiden.

zeitige Anwesenheit von Aceton und der (sauren) wäßrigen Flüssigkeit von Bedeutung.

Bei Versuchen, den vermuteten Eintritt von Aceton durch Wiederabspaltung der Isopropylidengruppe nachzuweisen, zeigte sich, daß bei saurer Hydrolyse, die wir nach *R. Kuhn* und *H. Roth*[15] durchführten, keine jodoformbildenden Substanzen im Destillat vorhanden waren.

Bei analog durchgeführter alkalischer Verseifung gaben alle Ligninpräparate sehr geringe Mengen jodverbrauchender flüchtiger Verbindungen ab, die wir als % C_3H_6 berechneten, ohne behaupten zu wollen, daß tatsächlich Aceton oder *nur* Aceton übergeht. Interessant ist aber, daß die Ketonlignine ungefähr 10mal soviel dieser flüchtigen Verbindungen abgeben als die Alkohollignine, ein Acetessigesterlignin sogar die 100fache Menge. Bei letzterem konnte Aceton auch qualitativ einwandfrei nachgewiesen werden.

Tabelle 2.

Ligninart	gef. % C_3H_6
Methylalkohollignin	0,066
Äthylalkohollignin	0,055
Acetonlignin	0,48
Acetessigesterlignin	4,15 (bei saurer Hydrolyse 0,75)

Um eine Klärung über den Eintritt des Acetonrestes in das Lignin zu erzielen, wäre es das Naheliegendste, ein durch irgendwelche analytisch leicht nachweisbare Gruppen markiertes Aceton zu verwenden. In der Wahl solcher Gruppen ist man aber leider durch den Umstand sehr beschränkt, daß einerseits die meisten die Reaktionsweise des Acetons sicherlich stark beeinflussen, anderseits manche substituierte Acetone nicht leicht in größerer Menge zugänglich sind. Ein zweiter Weg ist, andere Ketone mit voraussichtlich gleicher oder ähnlicher Reaktionsweise zu verwenden und aus dem analytischen Vergleich der erhaltenen Ketonlignine indirekt Rückschlüsse über den Eintritt zu ziehen.

Zur ersten Gruppe gehören Versuche zur Darstellung eines Acetessigesterlignins, das bei Druckkochung von Holz mit Wasser (180°), nachheriger Extraktion mit siedendem Acetessigester und Fällung mit Äther in einer Ausbeute von 2 bis $3^1/_2$% des Holzgewichtes erhalten wurde. Sowohl bei saurer wie bei alkalischer Hydrolyse werden aus diesem ungleich größere Mengen Aceton (bzw. flüchtige Verbindungen) abgespalten als bei anderen Ligninen, was den Eintritt des Acetessigesters in das Lignin wohl beweist. Bei der Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten dieses Esters

[15] Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1285 (1932).

ist aber eine Aussage über die Art des Eintrittes, insbesondere, ob dieser analog wie beim Aceton erfolgt, nicht möglich.

Als Vertreter der zweiten Gruppe der Ketonlignine versuchten wir ein Cyklohexanon und ein Methyl-äthylketonlignin herzustellen. Während sich Cyklohexanon wenig bewährte, konnte mit Methyl-äthylketon ein entsprechendes Lignin in genau der gleichen Weise wie mit Aceton, ebenfalls in einer Ausbeute von rund 10% des Holzgewichtes, gewonnen werden und es ist wohl auch anzunehmen, daß dieses Homologe in der gleichen Weise reagiert. Der Methoxylgehalt des Methyl-äthylketonlignins ist 14,08%, ist also um 0,42% geringer als beim Acetonlignin, woraus sich eine Gewichtszunahme für 100 g Acetonlignin von 2,98 g, entsprechend 0,2128 Mol —CH_2, ergibt. Da, die gleiche Reaktion vorausgesetzt, die gleiche Anzahl Mole Aceton darin enthalten sein muß, bedeutet dies, daß auf 469,8 Acetonlignin ein Mol Aceton kommt, bzw. die mit einem Aceton umgesetzte Menge Lignin rund 430 g beträgt, wenn die Reaktion unter Austritt eines Moleküls Wasser erfolgt. Der Methoxylgehalt des acetonfreien Lignins errechnet sich dann zu 15,85%.

Der Gehalt an —CO würde sich beim Acetonlignin auf 5,96%, beim Methyl-äthylketonlignin auf 5,79% belaufen, falls nur eine Carbonylgruppe in den entsprechenden Präparaten vorhanden ist. Gefunden wurden 5,93% und 5,66%. Für eine Carbonylgruppe im ketonfreien Rest von 430 errechnet sich ein Gehalt von 6,51% —CO. Für Dioxanlignin (ebenfalls durch Druckerhitzung nach *Kleinert-Tayenthal* erhalten) fanden wir 6,38%. Dies würde bedeuten, daß sich der Gehalt an Carbonyl durch den Eintritt des Ketons nicht ändert und somit entweder die ursprünglich im Lignin vorhandene oder die Carbonylgruppe des Ketons bei der Kondensation quantitativ verbraucht wird.

Zum Vergleich mit Ligninen, bei deren Gewinnung überhaupt keine Lösungsmittel mit funktionellen Gruppen zur Verwendung kamen, stellten wir ein Dioxanlignin und ein Hydrotroplignin[11] her. Letzteres hat einen wesentlich tieferen Methoxylgehalt (11,55%) als die Organosolvlignine und läßt sich auch durch Druckkochung in üblicher Weise nicht in ein Äthylalkohollignin mit den sonst für dieses gefundenen analytischen Daten überführen. Insbesondere ist der Alkoxylgehalt des so gewonnenen Äthylalkohollignins immer noch sehr tief (12,3%). Die Auslösung des Lignins mit m-Xylolsulfonat verursacht offenbar tiefergreifende Veränderungen, so daß das Hydrotroplignin als Vergleichssubstanz ungeeignet ist.

Dioxanlignin wurde schon vor langer Zeit von *O. Engel* und *E. Wedekind*[16], von *K. Storch*[17] und ebenso von *N. I. Nikitin* und *I. M. Orlowa*[18]

[16] D. R. P. 581806 (1933); *E. Wedekind*, Cellulosechemie **17**, 47 (1936).
[17] Cellulosechemie **17**, 49 (1936).
[18] Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2434 (1936).

hergestellt und untersucht und in neuester Zeit von *K. Freudenberg* und *W. Stumpf*[2] in sehr guter Ausbeute aus Holz isoliert. In diesen Fällen wurde Salzsäurezusatz angewendet. Es läßt sich aber auch, und zwar in gleicher Ausbeute wie die Alkohollignine (9 bis 10% des Holzgewichtes), durch Druckkochung nach *Kleinert-Tayenthal* erhalten. Es hat einen Methoxylgehalt von 15,44%. *Nikitin* und *Orlowa* geben 15,2 bis 15,8% OCH_3 an.

Eine CH_3—C-Gruppenbestimmung nach *Kuhn-Roth-Wiesenberger*[19] ergab:

Methylalkohollignin	1,74%	CH_3CO
Äthylalkohollignin	4,89%	„
Acetonlignin.....	3,72%	„

Methylalkohollignin, bei dem kein Neueintritt von $CH_3 \cdot$ C- möglich ist, liefert zwar den tiefsten Wert, doch ließe das Resultat auf eine schon im Lignin ursprünglich vorhandene derartige Gruppierung schließen. Eine Acetylgruppenbestimmung in diesem Lignin mit 1 n methylalkohol. Natronlauge (also ohne vorhergehende Oxydation) zur Feststellung einer vielleicht schon ursprünglich vorhandenen Acetylgruppe ergab den niedrigen Wert von 0,75%, wobei noch fraglich ist, ob es sich dabei tatsächlich um Acetyl bzw. nur Acetyl handelt. Unter Umständen könnten dabei auch ähnliche Vorgänge wie bei der „reversiblen Aldolspaltung" eine Rolle spielen[20].

Zweifellos ist aber die auch beim Acetonlignin auftretende wesentliche Steigerung des CH_3—C-Gehaltes ein weiterer Beweis für den Acetoneintritt in das Ligninmolekül.

Für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs wurde die betreffende Ligninprobe in absolut trockenem Dioxan oder Pyridin gelöst, eine genau gemessene Menge Methylmagnesium-Jodidlösung hinzugefügt und nach Ablesung der gebildeten Methanmenge (akt. Wasserstoff) mit Wasser vollkommen zersetzt. Die Differenz zum Blindwert, der durch Zersetzung der gleichen Menge *Grignard*scher Lösung nur mit Wasser erhalten wurde, ergab den ohne Methanbildung erfolgten Verbrauch an Methylmagnesiumjodid (als Carbonyl berechnet). Die Ausführung erfolgte in einem nach dem Prinzip von *E. P. Kohler* und *N. K. Richtmeyer*[21] konstruierten, von *I. Morghen*[22] wesentlich modifizierten und verbesserten Apparat.

Als Testsubstanz verwendeten wir Vanillin, das eine phenolische Hydroxylgruppe sowie eine Aldehydgruppe und α-Oxypropioguajakon, das eine phenolische Hydroxylgruppe, eine Ketogruppe und eine dazu α-ständige

[19] *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **33**, 1 (1951). Die Analysen wurden in dankenswerter Weise von Doz. Dr. *E. Wiesenberger* am Organ.-chem. Institut der Universität Graz ausgeführt.

[20] *K. Kratzl* und *F. Rettenbacher*, Mh. Chem. **80**, 622 (1949).

[21] J. Amer. chem. Soc. **52**, 3736 (1930).

[22] Unveröffentlicht. Wir danken Herrn Dr. *Morghen* auch an dieser Stelle bestens für die Überlassung der Konstruktionszeichnungen. Vgl. dazu *A. Soltys*, Mikrochem. **20**, 107 (1936).

alkoholische Hydroxylgruppe enthält. Die gefundenen Werte stimmen mit den berechneten vorzüglich überein:

	% akt. Wasserstoff	% Carbonyl
Vanillin	gef. 0,67, ber. 0,67	gef. 18,38, ber. 18,41
α-Oxypropioguajakon	gef. 1,02, ber. 1,02	gef. 14,02, ber. 14,28

Aus den Werten für das α-Oxypropioguajakon ist zu ersehen, daß dieses in Dioxanlösung zu 100% in der Ketoform vorliegt. Da wir unsere Bestimmungen bei den Ligninpräparaten ebenfalls in Dioxan vornahmen, glauben wir, die bei manchen Ketolen beobachteten Unregelmäßigkeiten, die auf enolisierenden Einfluß verschiedener Lösungsmittel zurückgeführt werden[23], nicht befürchten zu müssen. Einige Ligninpräparate, die wir auch in Pyridin untersuchten, gaben auch in beiden Lösungsmitteln die gleichen Resultate.

Für die verschiedenen Lignine wurden gefunden:

Tabelle 3.

Bei der Druckkochung verw. Lösungsmittel	$-OCH_3$	akt. H	Carbonyl
Methylalkohol	17,47	0,67	3,74
Äthylalkohol	16,31	0,65	3,57
Aceton	14,50	0,74	5,93
Methyläthylketon	14,08	0,71	5,66
Dioxan	15,44	0,80	6,28
Aus den Ketonligninen für den lösungsmittelfreien Rest von 430 berechnet	15,85	0,808	6,51

Im Prinzip kann man auch den Unterschied zwischen den (als Methoxyl berechneten) Gesamtalkoxylgehalten verschiedener Alkanollignine zur Berechnung des ursprünglichen Methoxylgehaltes, der Anzahl eingetretener Mole und damit auch des auf 1 Mol eingetretenen Alkohols entfallenden Äquivalentgewichtes benützen, wenn man annimmt, daß äquivalente Mengen der verschiedenen Alkohole umgesetzt werden[24].

[23] Vgl. dazu *M. Lieff, G. F. Wright* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 865 (1939).

[24] Aus I: $b = \frac{a + 31\,x}{100 + n\,14\,x} \cdot 100 =$ % Alkoxyl (als Methoxyl berechnet) nach Eintritt von x Molen eines aliphatischen Alkohols mit n Kohlenstoffatomen auf 100 g Substanz mit dem ursprünglichen Methoxylgehalt a.

II: $c = \frac{a + 31\,x}{100 + n_1\,14\,x} \cdot 100 =$ % Alkoxyl (als Methoxyl berechnet) für den gleichen Fall mit einem homologen Alkohol der Kohlenstoffanzahl n_1.

Aus I und II berechnet sich (unter Annahme der gleichen Anzahl x reagierender Mole in beiden Fällen) für:

$$x = \frac{100\,(b - a)}{3100 - n\,14\,b} \quad \text{bzw.} \quad x = \frac{100\,(b - c)}{14\,(n_1\,c - n\,b)}$$

Die Unterschiede in den Gesamtalkoxylwerten, besonders benachbarter Homologer, sind aber klein und ist eine für eine Berechnung ausreichende Konstanz der „Methoxyl"werte bei den gewonnenen Präparaten nicht vorhanden. Die nach *Kleinert-Tayenthal* erhaltenen Ketonlignine wiesen hingegen nur sehr geringe Schwankungen im Methoxylwert auf. Bei sechs verschiedenen Ansätzen erhielten wir bei Acetonlignin Methoxyl: 14,47%, 14,53%, 14,54%, 14,46%, 14,43%, 14,56%; bei Methyl-äthylketonlignin bei zwei verschiedenen Ansätzen: 14,08% und 14,09%. Bei sämtlichen Analysen wurden Parallelbestimmungen ausgeführt, die sich sehr wenig unterschieden. Der aus den Ketonligninen errechnete Wert von 430 mit einem Methoxylgehalt von 15,85% für den mit einem Mol Keton verknüpften Grundbaustein ist daher vielleicht mit geringerer Unsicherheit behaftet und man konnte jetzt umgekehrt versuchen, auf dieser Grundlage unter Annahme des Eintrittes von 1 Molekül Alkohol (unter Wasserabspaltung) auf diesen Baustein die Gesamtalkoxylgehalte verschiedener Alkanollignine zu berechnen und mit am selben Holz gefundenen bzw. teilweise aus der Literatur bekannten zu vergleichen. In der Tabelle 4 (S. 1056) sind diese Werte gegenübergestellt.

Man ersieht aus den Resultaten, daß die gefundenen Höchstwerte für den als Methoxyl berechneten Gesamtalkoxylgehalt zum größten Teil den berechneten nahekommen, obwohl bei den verschiedenen Autoren teilweise etwas abgeänderte Versuchsbedingungen und natürlich verschiedene Holzproben verwendet wurden.

Bei Verwendung von Salzsäure, besonders von wasserfreier unter den jetzt üblichen Alkoholysebedingungen, scheint also tatsächlich ein Mol des betreffenden Alkohols auf ein Bausteinäquivalent von 430 einzutreten. *E. Hägglund* und *H. Urban*[25] nehmen auf Grund ihrer Resultate bei der Amylalkoholyse einen Körper von rund 400 an.

Bei den nach *Kleinert-Tayenthal* gewonnenen Alkoholligninen muß ein abweichender Reaktionsvorgang vorliegen. Der Methoxylgehalt eines Methylalkohollignins betrug 17,47%. Bei einem ursprünglichen Methoxylgehalt von 15,85% würde dies den Eintritt von 0,0567 Mol Methylalkohol auf 100 g ursprüngliches Lignin bedeuten. Das Äthylalkohollignin hatte einen Alkoxylgehalt von 16,31% (als OCH_3 berechnet).

---

und

$$a = b - \frac{(b - c)\,(3100 - n\,14\,b)}{14\,(n_1\,c - n\,b)}\,.$$

Für das mit 1 Mol Alkohol reagierende Äquivalent y ergibt sich:

$$y = \frac{14\,(n_1\,c - n\,b)}{b - c}\,.$$

[25] Cellulosechemie **9**, 49 (1928).

Tabelle 4.

Für die Alkoholyse verwendeter Alkohol	*Berechnete* Werte für 1 Mol Alkohol pro 430			Von versch. Autoren *gefundene* Werte an Gesamtalkoxyl	
	% Gesamtalkoxyl als $-OCH_3$ berechnet	% OCH_3	% Alkoxyl	Gesamtalkoxylwert in Prozent	Autor und Literaturstelle
Methanol	22,33	22,33		21,6—22,0	*F. Brauns* und *H. Hibbert*, Canad. J. Res., Sect. B **13**, 28 (1935).
				22,2	*A. Friedrich*, IV. Mitt. physiol. Chem. **176**, 128 (1928).
				21,8—23,2	*A. Wacek* und *W. Limontschew*, unveröff.
Äthanol	21,64	14,88	9,83 $-OC_2H_5$	20,5—21,45	*A. Friedrich*, I. Mitt., Mh. Chem. **46**, 32 (1925) („Primärlignin").
				21,56	*B. Holmberg*, XVIII. Mitt., Svensk Pappersstidn. H II B (1947), *Hägglund*-Festschrift.
				20	*A. Wacek* und *W. Limontschew*, unveröff.
Butanol	20,4	14,02	15,02 $-OC_4H_9$	19,7	*H. Charbonnier*, Paper Trade J. **114**, 31 (1942).
Pentanol	19,82	13,63	17,40 $-OC_5H_{11}$	($-OC_5H_{11}$) 17,3	*E. Hägglund* und *H. Urban*, Cellulosechemie **9**, 49 (1928).

Darnach müßten 0,0174 Mol Äthylalkohol eingetreten sein, also weniger als $^1/_3$ Äquivalent des Methylalkohols.

Wurden die Alkohollignine mit verdünntem Alkali gekocht und dann mit Säure wieder ausgefällt, so wurden bei beiden die Methoxylwerte gesenkt, und zwar auf den gleichen Wert (15,79 bzw. 15,85%), der dem errechneten Methoxylgehalt des Bausteins von 430 entspricht und dem gefundenen des Dioxanlignins (15,44%) sehr nahe kommt.

Äthanollignin, nach den üblichen Alkoholysebedingungen hergestellt, zeigt im Gegensatz dazu, wie *B. Holmberg* und *S. Runius*[26] fanden, keine Senkung, oder, wie *E. Hägglund* und *H. Urban*[27] bei einem aus isoliertem Lignin gewonnenen Äthanollignin feststellten, sogar eine Steigerung des Methoxylgehaltes, was letztere auf die Herauslösung

[26] Svensk kem. Tidskr. **37**, 189 (1925).
[27] Cellulosechemie **9**, 51 (1928).

eines alkoxylärmeren Anteils zurückführen. Bei einem nach *H. Hibbert* hergestellten Äthanollignin mit einem Alkoxylgehalt (als OCH_3 berechnet) von rund 20% erhielten wir[28] nach 3stündigem Kochen mit 2%iger Lauge und Wiederausfällung mit Salzsäure allerdings eine Verringerung des „Methoxylwertes", und zwar auffallenderweise mit Kalilauge eine größere (17,7%) als mit Natronlauge (18,4%), doch blieb er immer noch wesentlich erhöht.

Während also bei der Behandlung von Holz mit Alkohol und Salzsäure offenbar eine zum Teil alkalisch nicht wieder verseifbare Kondensation zwischen dem Lignin und dem Alkohol eintritt, ist dieser in den nach *Kleinert-Tayenthal* gewonnenen Alkoholligninen leicht entfernbar. Er ist nicht in äquivalenten Mengen und nur in sehr lockerer Bindung vorhanden, wodurch auch eine Konstanz der Alkoxylwerte schwer erreichbar ist. Möglicherweise spielt der Alkohol hier mehr die Rolle eines Lösungsmittels, seine Wirkung ist eher der des Dioxans zu vergleichen, bei der *K. Freudenberg*[2] eine Lösung von Protonenbrücken annimmt und die Alkohollignine, besonders nach Abspaltung des locker gebundenen Alkohols, ähneln mehr dem Dioxanlignin bzw. dem nativen Lignin von *F. Brauns* als den Alkanolligninen. Die Art der lockeren Alkoholbindung ist allerdings ganz unklar, da sowohl aktiver Wasserstoff wie Carbonyl in den Alkoholligninen abgenommen haben, letzteres mehr als der prozentualen Abnahme durch die Molekülvergrößerung entspricht, was auf eine Beteiligung dieser Gruppe bei der Fixierung hindeuten würde.

Beim Acetonlignin tritt nach der Kochung mit verd. Lauge eine Zunahme des Methoxylwertes auf 15,05% ein, es ist also auch ein Teil des Acetons auf diese Weise abspaltbar.

K. Freudenberg[29] konnte bei seinen ausführlichen Untersuchungen über die Natur des Sauerstoffs im Lignin auf Grund ihrer Reaktionsweise auf die Anwesenheit von phenolischen wie auch primären, sekundären und tertiären alkohol. Hydroxylgruppen schließen. Da die verschiedenen Alkanollignine einerseits noch veräther- und veresterbare Hydroxylgruppen enthalten, anderseits die eingetretenen Alkoholgruppen in bezug auf ihre Abspaltbarkeit sich nicht gleichartig verhalten, ist eine stöchiometrische Reaktion zwischen einer bestimmten Hydroxylgruppe und einem Mol Alkohol auf eine Bausteingröße von 430 nicht wahrscheinlich. Es wurden aber auch bei ganz anderen Reaktionen mehrfach Äquivalente dieser Größenordnung gefunden, so in letzter Zeit von uns beim Natriumchloritaufschluß des Holzes im „Protolignin I"[30] und

[28] *A. Wacek* und *W. Limontschew* (unveröffentlicht).
[29] *K. Freudenberg* und *G. Dietrich*, Liebigs Ann. Chem. **563**, 146 (1949).
[30] *A. Wacek* und *D. Schroth*, Papier **4**, 410 (1950); Holz als Roh- und Werkstoff **9**, 7 (1951).

von *I. S. Barton*[31] in einer Ligninfraktion aus der Mutterlauge eines solchen Aufschlusses. Möglicherweise hat diese Bausteingröße doch auch eine strukturelle Bedeutung. *F. E. Brauns*[3] findet für sein natives Lignin die doppelte Größe.

Da es praktisch sehr schwierig ist, präparativ identische Produkte herzustellen und wiederholt eine gewisse Inhomogenität nachzuweisen ist, so beruhen letzten Endes alle Berechnungen auf Durchschnittswerten, denen man aber vielleicht denselben Wert wie einem bestimmten Durchschnitts-Polymerisationsgrad bei der Cellulose beimessen kann.

Die Arbeit wurde zum großen Teil mit Mitteln der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung, Wien, durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Experimentelle Angaben[32].

Vorbehandlung des Holzes: Das Holz wurde zerkleinert und in einer Schlagkreuzmühle gemahlen. Das Holzmehl wurde 12 Stdn. mit Benzol-Alkohol (1 : 1) extrahiert und an der Luft getrocknet. Der Feuchtigkeitsgehalt war im Durchschnitt 6 bis 7%.

Der Methoxylgehalt des atro Holzes wurde mit 5,03% ermittelt.

Die Methoxylbestimmungen wurden nach *F. Vieböck* und *C. Brecher*[33] im Halbmikroverfahren durchgeführt. Die Ligninpräparate wurden dazu vorher im Vak. bei 60 bis 80° getrocknet.

Darstellung der Ligninpräparate.

In einem Bombenrohr wurden 10 g lufttrockenes Holzmehl mit 100 ccm Wasser und 100 ccm des entsprechenden Lösungsmittels (also Aceton, Methyläthylketon, Äthanol, Methanol, Dioxan) unter dauerndem Schütteln 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach Abkühlung und Filtrieren des Holzrückstandes wurde am Wasserbad das Lösungsmittel (Dioxan im Vak.) abdestilliert, wobei allmählich das Lignin ausfiel. Das zurückbleibende Wasser wurde ebenfalls im Vak. vollständig entfernt. Die im Kolben zurückbleibende Ligninsubstanz wurde in wenig von dem Lösungsmittel aufgenommen, mit dem auch der Aufschluß vorgenommen worden war, und durch Eintragen dieser Lösung in dest. Wasser unter heftigem Rühren das betreffende Lignin in flockiger Form ausgefällt. Es wurde abgesaugt, gewaschen und der Fällungsvorgang 1- bis 2mal wiederholt. Das schließlich erhaltene Lignin wurde im Vakuumtrockenschrank bei 60 bis 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeuten betrugen im Durchschnitt 1,0 g, das sind 10% des eingesetzten Holzgewichtes.

Darstellung von Hydrotroplignin.

10 g Holzmehl wurden mit einer Lösung von 80 g m-Xylolsulfonat in 120 ccm Wasser in einem Bombenrohr 13 Stdn. auf 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Filtrat (150 ccm) unter Rühren in 600 ccm dest. Wasser eingetragen. Es resultierte ein brauner, schwer zu filtrierender Niederschlag. Es wurde sehr gut mit Wasser gewaschen und wie sonst getrocknet.

---

[31] Tappi **33**, 496 (1950).

[32] Detaillierte Angaben finden sich in der Dissertation *J. Hlava*, Universität Wien (1951).

[33] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

Eine ferromagnetische Phase im System Nickel—Mangan—Antimon.

Von

L. Castelliz.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Aug. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

In einer früheren Arbeit[1] wurde die Änderung der Suszeptibilität der Mn—Sb-Legierung Mn_3Sb_2, die im Homogenitätsbereich der B 8-Phase des Systems liegt, durch kleine Zusätze von Ti, Cr, Fe, Co, Ni und Cu beschrieben. Für Fe ergab sich eine Abnahme, für die anderen Übergangselemente eine Zunahme, die bei Ni am größten war. Obwohl diese Messungen quantitativ nicht ausgewertet werden konnten, zeigen sie deutlich, daß das magnetische Moment des Mangans im durch Antimon ferromagnetisch aufgeweiteten Gitter durch Eisen herabgesetzt, durch die anderen Übergangselemente aber vergrößert wird und daß diese Vergrößerung bei Nickel am stärksten ist.

Diese letztere Tatsache ließ eine eingehendere Untersuchung des Dreistoffsystems Ni—Mn—Sb aufschlußreich erscheinen. Denn nach den Untersuchungen von *Sadron*[2] und *Kaya-Kussmann*[3], bei denen ein Anwachsen der Magnetisierungsintensität von Nickel bei kleinen Manganzusätzen festgestellt worden ist, geht auch Mangan in Nickel mit positiver Austauschenergie in Lösung. Im binären System aber macht sich bereits bei geringen Mangankonzentrationen die antiferromagnetische Mn—Mn-Wechselwirkung bemerkbar, so daß der Höchstwert von J_0 schon bei 8% Mangan (nach *Sadron*) bzw. 4% Mangan (nach *Kaya-Kussmann*) erreicht wird und von da an sehr rasch absinkt. Nur einmal noch innerhalb des ganzen Systems wird der Nickelwert der Magnetisierung und

---

[1] *L. Castelliz* und *F. Halla*, Acta Phys. Austr. **2**, 348 (1948).
[2] *Ch. Sadron*, Ann. Physique (10) **17**, 371 (1932).
[3] *Seiji Kaya* und *A. Kussmann*, Z. Physik **72**, 293 (1931).

der *Curie*-Temperatur überschritten, wenn sich nämlich in der Nachbarschaft der Zusammensetzung Ni_3Mn durch geeignete Wärmebehandlung die geordnete Atomverteilung: Mangan auf den (000)-Plätzen, Nickel auf den (1/2 1/2 0- usw.) Plätzen einstellen kann. Die kürzesten Mn—Mn-Abstände sind dann gleich der Kantenlänge des Elementarkörpers (3,60 Å) und die Mn—Mn-Wechselwirkungen liefern keinen negativen Beitrag mehr zur Austauschenergie. Es stellt also die vollständig ausgebildete Überstruktur Ni_3Mn diejenige Konfiguration innerhalb des binären Ni—Mn-Systems dar, die dem Maximum der magnetisch günstigen Wechselwirkungen entspricht. Es schien aber die Existenz ternärer Phasen nicht ausgeschlossen, in denen in Analogie zur den *Heusler*-Legierungen durch die Anwesenheit eines Metalloids oder Metalles II. Art Abstands- und Koordinationsbeziehungen geschaffen werden, aus denen *Curie*-Temperaturen und Sättigungswerte resultieren, die die des geordneten Ni_3Mn-Kristalls übertreffen.

Herstellung der Legierungen.

Ausgangsmaterialien:
Nickel: Pulver, 99,8% rein, Dr. *W. Franke*, Frankfurt/Main.
Mangan: Elektrolytmangan, 99,97% rein, amerikanischer Herkunft.
Antimon: p. A., *C. A. F. Kahlbaum.*

Die feingepulverten Metallmischungen wurden unter Schutzgas (Ammoniakgas, gespalten an glühenden Eisenspänen) bei 1300° geschmolzen (Rohrofen mit Molybdän-Heizspirale). Die Schmelzschiffchen waren silikatfrei und wurden aus reinem Magnesiumoxyd- und Aluminiumoxydpulver gepreßt und gesintert. Nach dem Schmelzen wurden die Proben gepulvert, nochmals geschmolzen und 1 Std. auf 850° gehalten. Die so gewonnenen Produkte erwiesen sich über Länge und Querschnitt homogen.

Die Abkühlung im Schmelzofen erfolgte zunächst einheitlich für alle Proben (in 3 Stdn. von 850° auf Zimmertemp.). Legierungen, die abgeschreckt werden sollten, wurden in Stickstoffatmosphäre nochmals auf 850° gebracht und von dieser Temp. in kaltem Wasser abgeschreckt. Das Anlassen erfolgte in mit Stickstoff gespülten evakuierten Glasröhrchen.

Daß bei der Herstellung der Legierungen die Schutzgasatmosphäre nicht Anlaß gab zur Entstehung ferromagnetischer Mangannitride (bzw. -hydride), sondern die gemessenen Magnetisierungswerte eindeutig der im folgenden beschriebenen Phase zugeordnet werden müssen, geht u. a. daraus hervor, daß an der unter den gleichen Herstellungsbedingungen im System Cu-Mn-Sb erhaltenen isotypen Phase kein Ferromagnetismus festgestellt werden konnte. (Über den Zusammenhang zwischen den Änderungen der Gitterabmessungen und den Änderungen der magnetischen Messwerte beim Übergang von NiMnSb zu CuMnSb wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.)

Durchführung der röntgenographischen und magnetischen Untersuchungen.

Aus dem Vergleich der Intensitäten zwischen den mittels Rückstrahlverfahrens an geschmolzenem Material und an pulverisierten

Präparaten vorgenommenen Röntgenaufnahmen ging hervor, daß die Überstruktur[4] unempfindlich war gegen die beim Zerreiben entstehenden Spannungen. Es konnten deshalb die Untersuchungen einheitlich an Pulverpräparaten durchgeführt werden. Verwendet wurde teils Cr-, teils Fe-Strahlung.

Sättigungsmagnetisierungen und *Curie*-Temperaturen wurden ballistisch in einer im wesentlichen von *Valentiner-Becker*[5] beschriebenen Anordnung gemessen. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen (einige Gramm) mußte der Aufbau der Apparatur entsprechend abgeändert werden.

Messung von $J = J(T)$.

Das zur Heizung der Proben bei den *Curie*-Punktsmessungen verwendete Neusilberrohr war 60 cm lang, sein lichter Durchmesser 7 mm; dadurch war die Temp. über ein Vielfaches der Probelänge konstant (Messung mit Kupfer-Konstantan-Thermoelement). Das Glasrohr mit den pulverförmigen Proben (Füllhöhe zirka 40 mm) wurde von oben eingebracht. Außen war das Heizrohr durch Asbest isoliert und von einem wasserdurchströmten Kühlmantel umgeben, über welchem Induktions- und Feldspule lagen, in deren Äquatorebene die Mitte der Probe eingestellt wurde.

Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wurde der Induktionsstoß der Einfachheit halber durch Abschalten des Feldes gegeben, was wegen der geringen Remanenz der Proben sich als zulässig erwies. (Der Induktionsstoß des Spulenfeldes selbst war in der üblichen Weise durch einen genau einstellbaren Lufttransformator kompensiert.) Daß sich dabei die Probe zwischen den Messungen nicht im Felde befand, hätte auch bei einem Herausziehen aus der Induktionsspule nicht vermieden werden können, da eine Feldspule von so großen Dimensionen nicht zur Verfügung stand. Da aber für jede Temperatur nur die Sättigungsmagnetisierung interessierte, war dieser Umstand ohne Bedeutung. Die Messungen ergaben relative Magnetisierungswerte, die an die bei Raumtemp. bestimmten absoluten Werte angeschlossen wurden.

Zur Extrapolation auf den Sättigungswert bei $T = 0$ wurden die Meßwerte bei der Temp. von fester Kohlensäure und flüssiger Luft bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die Proben mit dem Glasrohr genügend lange in einem Bade von Aceton-Kohlensäureeis bzw. flüssiger Luft abgekühlt und anschließend rasch gemessen. Die Messung erfolgte innerhalb von 3 Sek., nachdem die Probe aus dem Temperaturbad genommen worden war.

Messung von $J = J(H)$. Bestimmung des Absolutwertes von $4\pi J$.

Die Pulver wurden in ein kurzes — unten durch einen eingeschliffenen Stöpsel plan abgeschlossenes — Glasrohr möglichst gleichmäßig, das heißt nur durch Klopfen, nicht durch Stopfen *(Wedekind[6])* eingefüllt bis zu einer markierten Füllhöhe von 40 mm. Aus dem Füllgewicht wurden die Meßwerte nachträglich auf die Gewichts- bzw. Volumseinheit reduziert. Durch

[4] Siehe Abschnitt: Strukturbestimmung.
[5] *S. Valentiner* und *G. Becker*, Z. Physik **80**, 735 (1933); **82**, 833 (1933).
[6] *E. Wedekind*, Z. angew. Chem. **41**, 771 (1928).

Messungen an Verdünnungen wurde festgestellt, daß die mittlere Schüttdichte ohne Einfluß war auf das reduzierte Ergebnis, so daß also störende Kettenbildung im unverdünnten Pulver offenbar nicht auftrat. Die Fehlergrenze war nur durch die unvermeidbare Ungleichmäßigkeit in der Dichteverteilung gegeben und betrug maximal 5%.

Bei diesen Messungen wurde — sowie auch bei den Messungen bei tiefen Temp. — die Probe aus der Spule herausgezogen. Das maximale Spulenfeld betrug 3000 Oe. Trotz des hohen Entmagnetisierungsfaktors der pulverförmigen Proben waren alle Legierungen bei dieser Feldstärke praktisch schon gesättigt, manche schon bei niedrigerem Feld. Abb. 1 gibt den Verlauf einiger Magnetisierungskurven an. Dabei ist zu beachten, daß der tatsächliche Feldverlauf des aufsteigenden Astes nicht kontinuierlich war, sondern die Proben sich zwischen 2 Messungen im Felde $H = 0$ befanden. Außerdem sind die Kurven nicht geschert. Für die zu vergleichenden Sättigungswerte aber ist beides ohne Einfluß. Die bei Sättigung erhaltenen Ausschläge des ballistischen Galvanometers wurden durch Messungen an reinem Nickelpulver geeicht.

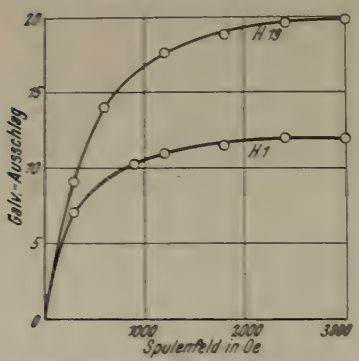


Abb. 1. Beispiele für den Verlauf der Magnetisierung (in willk. Einh.) als Funktion der Feldstärke bei Zimmertemperatur.

Umfang der Untersuchungen.

Abb. 2 gibt eine Übersicht über die Verteilung der untersuchten Legierungen im ternären Diagramm. Da das Maximum der Magnetisierung bei den *Heusler*-Legierungen bei der stöchiometrischen Formel Cu_2MnAl liegt, im vorliegenden System jedoch in der Nähe der Zusammensetzung NiMnSb aufgefunden wurde, gehören die untersuchten Legierungen zum großen Teile einem Flächenstreifen zwischen den Konzentrationsverhältnissen Ni : Mn : Sb = 2 : 1 : 1 und 1 : 1 : 1 an. Außerdem wurden die drei Legierungsserien näher untersucht, deren Zusammensetzungen auf den Geraden zwischen dem Punkte 1 : 1 : 1 und den binären Grenzwerten 1 : 1 liegen. In den durch die übrigen Punkte gegebenen Legierungen wurde der Einfluß der Änderung des Konzentrationsverhältnisses in bestimmten Richtungen verfolgt.

Experimentelle Ergebnisse I: Strukturbestimmung.

Die Röntgendiagramme der Legierungen H_1 und H_{22} (Abb. 3), die von der angenäherten Zusammensetzung Ni_2MnSb (H_1) und NiMnSb (H_{22}) sind, zeigen bis auf zwei bis drei sehr schwache Linien eine einzige Phase, die für beide Legierungen bis auf die Verteilung der Intensitäten gleich und kubisch flächenzentriert ist mit einer Gitterkonstante von 6,001 Å $\pm$ 0,002 für H_1 und 5,903 Å $\pm$ 0,002 für H_{22}.

Die nach dem Auftriebsverfahren gemessenen Dichten von 8,25

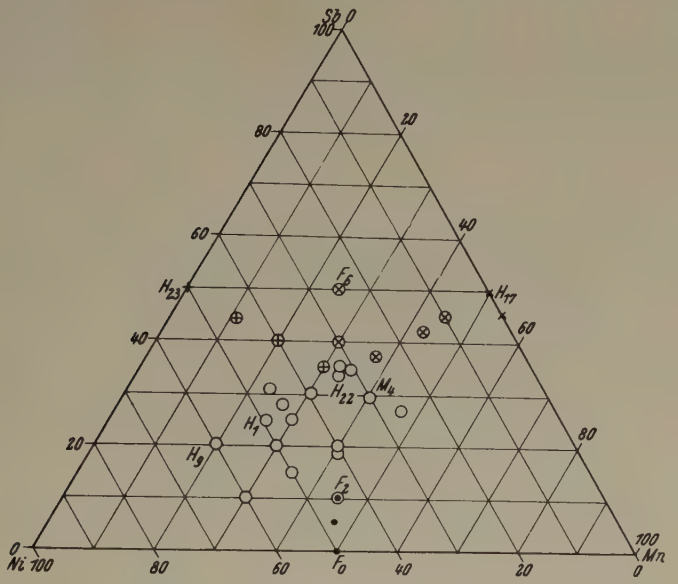


Abb. 2. Verteilung der untersuchten Legierungen und ihrer Phasen im ternären Diagramm (in At.-%). Die eingetragenen Zeichen bedeuten: ○ C 1-Phase bzw. aus dieser kontinuierlich hervorgehende aufgefüllte metallische Phase, + B 8-Phase des NiSb, › B 8-Phase des MnSb, ● tetragonale Phase NiMn; für die *Zweiphasen*gebiete sind die Zeichen entsprechend *kombiniert*.

für H_1 bzw. 7,56 für H_{22} liefern die Werte 3,7 bzw. 4,0 für die Anzahl der Moleküle, also 16 (mit einem Atomdefekt von 7%) bzw. 12 Atome im Elementarkörper.

Tabelle 1. Möglichkeiten einer geordneten Verteilung der Atome auf die vier Teilgitter.

Bezeichn. der Besetzungsmöglichkeiten	Teilgitter				Raumgruppe
	0 0 0 1/2 1/2 0 1/2 0 1/2 0 1/2 1/2	1/2 1/2 1/2 0 0 1/2 0 1/2 0 1/2 0 0	1/4 1/4 1/4 3/4 3/4 1/4 3/4 1/4 3/4 1/4 3/4 3/4	3/4 3/4 3/4 1/4 1/4 3/4 1/4 3/4 1/4 3/4 1/4 1/4	
I^{16}	Ni	Ni	Mn	Sb	O_h^5
II^{16}	Ni	Mn	Ni	Sb	T_d^2
I^{12}	Ni	—	Mn	Sb	T_d^2
IIa^{12}	Ni	Mn	—	Sb	T_d^2
IIb^{12}	Ni	Sb	Mn	—	T_d^2
Bezeichnung der Teilgitter in Abb. 4	⊗	⊙	●	○	○

Auf Grund der Auslöschungen (die Reflexe der Ebenen mit gemischten Indizes sind ausgelöscht) ergeben sich als mögliche Raumgruppen O_h^5 und T_d^2 für die Besetzung mit 16, die Raumgruppe T_d^2 für die Besetzung mit 12 Atomen. Tabelle 1 und Abb. 4 zeigen die möglichen Besetzungsarten in O_h^5 und T_d^2 bei geordneter Atomvertei-

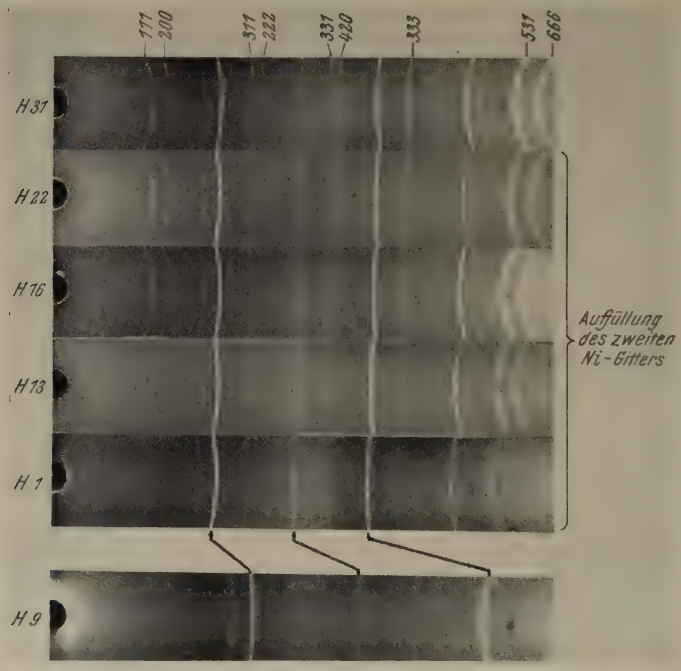


Abb. 3. *Debye-Scherrer*-Diagramme aus dem Konzentrationsbereich Ni_xMnSb für $1 \leq x \leq 2$ (H_{22} bis H_1, Übergang vom Flußspatgitter zum aufgefüllten metallischen Gitter) und dessen Fortsetzung für $x < 1$ (H_{31}) und $x > 2$ (H_9). H_{31} bis H_1 FeK-Strahlung, H_9 CrK-Strahlung. Die indizierten Linien sind die Überstrukturreflexe.

lung. Bei der Besetzung mit 16 Atomen sind 4 Teilgitter, bei der Besetzung mit 12 Atomen 3 Teilgitter besetzt.

Die in Tabelle 1 mit I^{12}, IIa^{12}, IIb^{12} bezeichneten Besetzungsmöglichkeiten ergeben Flußspatgitter, die sich nur durch die Nachbarschaftanordnungen unterscheiden. In Richtung der Würfeldiagonalen folgen einander als nächste Nachbarn: In I^{12}: Sb—Ni—Mn, in IIa^{12}: Mn—Sb—Ni, in IIb^{12}: Ni—Mn—Sb. Aus I^{12} geht bei Besetzung des zweiten Teilgitters der 8zähligen Punktlage das *Heusler*-Gitter I^{16}, aus IIa^{12} und IIb^{12} bei Besetzung der vierten 4zähligen Punktlage das Gitter II^{16} hervor, das eine Ineinanderstellung zweier Steinsalzgitter darstellt.

Neben diesen geordneten Verteilungen sind noch diejenigen Möglichkeiten ins Auge zu fassen, durch welche ein Zustand teilweiser Ordnung realisiert wird. Der Zustand vollständiger Unordnung ist auszuschließen, da die auftretenden Überstrukturreflexe $(h\,k\,l)$ für h, k, l ungerade und $h + k + l = 4\,n + 2$ eine mindestens teilweise Ordnung zur Voraussetzung haben.

Eine Berechnung der Strukturfaktoren für die einzelnen Reflexgruppen $h + k + l = 4\,n$; $h + k + l = 4\,n + 2$; h, k, l ungerade, zeigt, daß die Besetzung $\mathrm{II a}^{12}$ zu Intensitätswerten führt, die mit den geschätzten Intensitäten unverträglich sind, ebenso alle Fälle halbstatistischer Verteilung mit Ausnahme derjenigen, bei welchen die den Ni- und Mn-Atomen in I^{12} bzw. $\mathrm{II b}^{12}$ zukommenden Teilgitter statistisch von beiden Atomarten besetzt sind. Die Annahme, daß 12 Atome sich auf die vier 4zähligen Teilgitter derart verteilen, daß 2 Teilgitter von einer oder zwei Atomarten zur Hälfte besetzt sind, führt ebenfalls auf unmögliche Intensitätswerte.

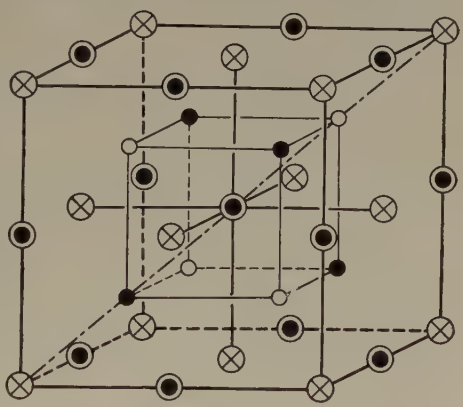


Abb. 4. Elementarzelle eines kubisch flz. Gitters mit den vier vierzähligen Punktlagen 000 ⊗, $^1/_2\ ^1/_2\ ^1/_2$ ○, $^1/_4\ ^1/_4\ ^1/_4$ ●, $^3/_4\ ^3/_4\ ^3/_4$ ○.

In Tabelle 2 sind die Auswertungen der Röntgendiagramme von H_1 und H_{22} nebeneinandergestellt. Tabelle 3 zeigt den Vergleich der geschätzten mit den für die Besetzungsarten I^{16} bzw. I^{12} und $\mathrm{II a}^{12}$ berechneten Intensitätswerten. Wegen der geringen Unterschiede im Streuvermögen von Nickel und Mangan decken sich die für II^{16} und für eine ungeordnete Verteilung dieser beiden Metallatome auf die drei Metallgitter berechneten Werte praktisch mit denen von I^{16}; ebenso liefern $\mathrm{II b}^{12}$ und eine ungeordnete Besetzung der beiden Metallgitter durch Nickel und Mangan praktisch die Werte von I^{12}.

NiMnSb kristallisiert also im C 1-Typ, Ni_2MnSb im *Heusler*-Gitter oder einem nahe verwandten Gitter. Zwischen drei verschiedenen Konfigurationsmöglichkeiten des Flußspatgitters kann nicht entschieden werden, jedoch ist der Fall, daß Antimon auf der Würfeldiagonale zwischen Nickel und Mangan zu liegen kommt und damit auch der Fall des echten CaF_2-Gitters — Antimon in 3/4 3/4 3/4, Nickel und Mangan statistisch verteilt auf 000 und 1/2 1/2 1/2 — ausgeschlossen. Das Gitter des Ni_2MnSb kann ein Gitter von der Symmetrie O_h^5 sein, wie es *O. Heusler*[7]

[7] *O. Heusler*, Ann. Physik (5) **19**, 155 (1934).

Tabelle 2. Auswertung der Pulverdiagramme von Ni_2MnSb (H_1) und NiMnSb (H_{22}). Fe K-Strahlung.

Index	Ni_2MnSb (H_1)				NiMnSb (H_{22})			
	2ϑ gem.	$10^3 \sin^2\vartheta$	$10^3 \sin^2\vartheta$ ber.	Int. gesch.	2ϑ gem.	$10^3 \sin^2\vartheta$	$10^3 \sin^2\vartheta$ ber.	Int. gesch.
(100)	—	—	25,91	—	—	—	26,78	—
(111)	32,3	77,4	77,7	s	32,8	79,7	80,3	m
(200)	37,5	103,3	103,6	ss	38,2	107,1	107,1	m⁻
—	—	—	—	—	39,8	115,9	—	ss
(220) β	48,8	170,7	—	s	49,3	174,0	—	m⁻
(220)	54,1	206,8	207,3	s st	55,2	214,6	214,2	s st
—	57,0	227,7	—	ss	58,8	241,0	—	ss
(311)	64,5	284,7	285,0	s	65,8	295,0	294,6	m⁻
(222)	67,8	311,1	310,9	ss	69,1	321,6	321,4	s
—	71,0	337,2	—	ss	—	—	—	—
(400)	80,2	414,9	414,6	m⁻	81,8	428,7	428,4	m⁻
(331)	89,2	493,0	492,3	s⁻	90,9	507,8	508,8	m⁻
(420) (422) β	91,9	516,6	518,2	s⁻ (d)	93,7	532,2	535,6	m⁻ (d)
(422)	104,1	621,84	[8]	s st	106,6	642,86	[8]	s st
(440)	111,3	681,6	—	ss	114,1	704,1	—	ss
(333) (511)	113,6	700,2	699,6	s⁻	116,6	723,9	722,7	m⁻
(531) β	—	—	—	—	122,6	769,4	—	ss
(600) β	—	—	—	—	125,6	791,1	—	ss
(440)	131,1	828,6	829,1	st	135,2	854,8	856,8	st
(620) β	134,6	851,1	—	s	139,3	879,0	—	s
(531)	144,2	905,5	906,8	m	150,2	933,9	937,1	st
(600) (442)	150,3	934,3	932,8	s	156,6	958,9	963,9	st
(620)	—	—	1036,4	—	—	—	1071,2	—

für den Cu_2MnAl-Kristall angenommen hat[9], dann liegt längs der Würfeldiagonale jedes Nickelatom zwischen Mangan und Antimon, oder es ist nur von der Symmetrie T_d^2, dann kommen längs der Würfeldiagonale 2 Nickelatome nebeneinander zu liegen, oder 3 Teilgitter sind statistisch mit Nickel und Mangan besetzt, wodurch wir wieder auf die Symmetrie O_h^5 kommen.

Damit ergibt sich eine experimentelle Bestätigung der von *H. Nowotny*[10] erörterten Möglichkeit eines lückenlosen Überganges vom Flußspatgitter zum ausgefüllten metallischen Typ innerhalb ein und derselben Legierungsreihe. *Nowotny* findet solche Übergänge bei der vergleichenden Betrachtung von Systemen, in denen einzelne Legierungspartner ausgetauscht sind, z. B. beim Übergang von CuMgSb zu $Ni_{1,5}MgSb$, von

[8] Berechnung der Gitterkonstante aus (422).

[9] Auch für den Cu_2MnAl-Kristall ist die Atomverteilung auf Grund der Intensitäten nicht exakt bewiesen, doch sprechen andere Faktoren für die Entscheidung *O. Heuslers*.

[10] *H. Nowotny*, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. **1950**, 109.

Tabelle 3. Vergleich der geschätzten und berechneten Intensitäten von Ni_2MnSb und NiMnSb. Fe K-Strahlung. Die Bezeichnungen I[16] usw. beziehen sich auf Tabelle 1.

Index	Ni_2MnSb		NiMnSb		
	Int. gesch.	Int. ber. für I[16]	Int. gesch.	Int. ber. für I[12]	Int. ber. für II a[12]
(111)	s	8	m	29	51
(200)	ss	3	m⁻	24	< 1
(220)	s st	100[11]	s st	100[11]	96
(311)	s	5	m⁻	18	32
(222)	ss	1	s	9	< 1
(400)	m⁻	22	m⁻	22	22
(331)	s⁻	3	m⁻	11	19
(420)	s⁻	2	m⁻	17	< 1
(422)	s st	76	s st	81	78
(333) (511)	s⁻	4	m⁻	17	29
(440)	st	56	st	68	65
(531)	m⁻	12	st	58	100[11]
(600) (442)	s	6	st	78	< 1

CuMgSb zu Cu_3Sb und von CuMgSb zu CuMgSn und stellt fest, daß nicht geprüft ist, ob auch lückenlose Mischreihen existieren. Als ein Beispiel für eine solche in einfacher Gestalt ergibt sich nun die Reihe NiMnSb—Ni_2MnSb.

In Abb. 3 sind die Röntgendiagramme der Legierungen, die den Übergang von NiMnSb zu Ni_2MnSb darstellen, also Legierungen der Konzentrationsreihe Ni_xMnSb für $1 \leqq x \leqq 2$ zusammengestellt. Die Zusammensetzung der Legierungen ist aus Tabelle 5 ersichtlich. Wir sehen an Abb. 3, wie zwischen H_{22} und H_1 mit wachsender Auffüllung des 4. Teilgitters die Intensitäten der Überstrukturreflexe ($h\,k\,l$ ungerade und $h + k + l = 4\,n + 2$) abnehmen, in Übereinstimmung mit den in Tabelle 3 für die Auffüllung berechneten Werten. H_{31} und H_9 stellen eine Fortsetzung dieser Konzentrationsreihe für $x < 1$, bzw. $x > 2$, dar. Ob erst bei dem großen Nickelüberschuß von H_9 das 4. Teilgitter vollständig aufgefüllt ist, kann nicht entschieden werden. Der gegenüber von H_1 größere Wert von n, der Anzahl von Atomen in der Elementarzelle (Spalte 4 der Tabelle 5), läßt nur auf eine Vergrößerung der mittleren Packungsdichte schließen. Sicher aber ist, daß sich bei dieser hohen Nickelkonzentration die geordnete Atomverteilung (geordnet bezüglich Übergangsmetallen und Metall II. Art) schon weitgehend auflöst, die Überstrukturlinien sind in H_9 kaum mehr zu erkennen.

Das ternäre Dreieck in Abb. 2 zeigt — soweit Untersuchungen vorliegen — den Homogenitätsbereich der C 1- bzw. aufgefüllten C 1-Phase.

[11] Die Intensität der stärksten Linie = 100.

Seine Ausdehnung bis 10% Sb ist — wie im folgenden erörtert werden wird — nicht ganz sicher. An den Homogenitätsbereich schließen sich in den Richtungen zu den binären Grenzphasen NiMn, NiSb und MnSb heterogene Bereiche mit je einer dieser binären Phasen an.

Tabelle 4. Phasenverhältnisse und magnetische Meßwerte beim Übergang von NiMnSb zu MnSb, NiMn, NiSb. Die Sättigungsmagnetisierung J_0 ist angegeben pro g Substanz in Ausschlägen des ballistischen Galvanometers.

Reihe	Leg. Nr.	Zusammensetzung in At-% Ni	Mn	Sb	Indizierte Phasen und Gitterkonstanten in Å		Curie-Temp. ° C		J_0 willk. Einh.
Ni_xMnSb $1 \geqq x \geqq 0$	H_{22}	33,1	33,6	33,2	C 1 5,903	—	450	—	14,9
	H_{31}	30,7	34,8	34,6	C 1 5,893	—	490	—	16,6
	H_{27}	25,2	37,4	37,4	C 1 5,894	B 8	490	*	15,6
	H_{21}	15	43	42	C 1 5,896	B 8	470	290	15,3
	H_{18}	10	45	45	C 1 5,896	B 8 $a = 4{,}13$ $c = 5{,}77$	470	290	14,7
	H_{17}	0	50	50	— —	B 8 $a = 4{,}12$ $c = 5{,}78$	—	315	13,3
$NiMnSb_x$ $2 \geqq x \geqq 0$	F_6	25	25	50	C 1	B 8 u. 3. Phase	470	300	8,0
	F_5	30	30	40	C 1 5,891	B 8	420	—	12,6
	H_{22}	33,1	33,6	33,2	C 1 5,903	—	450	—	14,9
	F_3	40,2	40,3	19,5	C 1 5,949	—	420	—	9,6
	F_2	45	45	10	C 1 5,930	tetragonal $a = 3{,}72$ $c = 3{,}54$	420	—	4,6
	F_1	48	47	5	— —	tetragonal $a = 3{,}81$ $c = 3{,}51$	—	—	0,4
	F_0	50	50	0	— —	tetragonal $a = 3{,}72$ $c = 3{,}54$	—	< -180	0,0
$NiMn_xSb$ $2 \geqq x \geqq 0$	M_5	25	50	25	C 1 5,957	—	380	—	13,4
	M_4	30,1	40,4	29,5	C 1 5,957	—	350	—	15,4
	H_{22}	33,1	33,6	33,2	C 1 5,903	—	450	—	14,9
	M_3	35	30	35	C 1 5,914	B 8	490	—	14,4
	M_2	40	20	40	C 1 5,918	B 8 $a = 3{,}93$ $c = 5{,}13$	490	—	8,9
	M_1	45	11	44	C 1 5,910	B 8 $a = 3{,}93$ $c = 5{,}13$	490	—	4,1
	H_{23}	50	0	50	— —	B 8 $a = 3{,}91$ $c = 5{,}07$	—	< -180	0,0

In Tabelle 4 sind drei Gruppen von Legierungen zusammengefaßt, welche die Phasenverhältnisse beim Übergang von der Zusammensetzung NiMnSb zu den binären Grenzlegierungen mit dem Konzentrationsverhältnis 1 : 1 angeben. In der Reihe Ni_xMnSb erscheinen bereits bei

* Siehe Text.

25% Ni einige schwache Linien der B 8-Phase des Mn—Sb-Systems, deren Abstände darauf schließen lassen, daß die Phase sehr nahe der Zusammensetzung MnSb ist. Bei 10% Ni werden die Intensitäten der B 8-Phase bereits merklich stärker als die der C 1-Phase (Abb. 5). Die Elementarzelle der C 1-Phase ändert sich praktisch nicht in diesem Zweiphasengebiet.

In der Reihe $NiMnSb_x$ erscheint zunächst für $2 \geqq x \geqq 4/3$ wieder die B 8-Phase des MnSb, in F_6 ($x = 2$) zugleich mit anderen fremden Linien, die nicht näher untersucht worden sind. Die Sb-arme Grenze

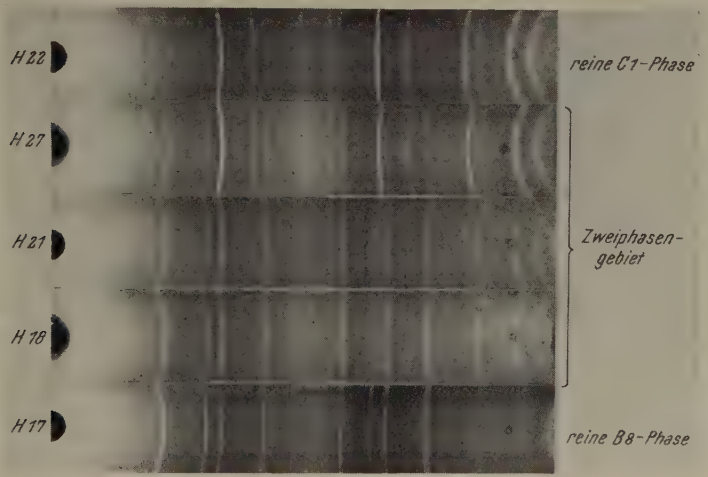


Abb. 5. *Debye-Scherrer*-Diagramme aus dem Zweiphasengebiet zwischen C 1-Phase (H_{22}) und NiAs-Phase MnSb (H_{17}). FeK-Strahlung.

des Homogenitätsbereiches auf diesen Geraden des Dreiecks wurde nicht genau untersucht, bei F_2 ($x \approx 1/4$) beginnt wieder ein Zweiphasengebiet, die neu auftretende Phase ist tetragonal und identisch mit der binären Grenzphase NiMn. Diese scheint geringe Mengen von Sb zu lösen, wobei sich Gitterabstände und Achsenverhältnis ändern.

Im Gegensatz zu Ni_xMnSb setzt in der Reihe $NiMn_xSb$ das Zweiphasengebiet C 1 + B 8 (NiSb) bereits bei 30% Mangan ein. Die Elementarzelle der B 8-Phase im Zweiphasengebiet erscheint gegenüber der in der binären Legierung NiSb etwas aufgeweitet.

Experimentelle Ergebnisse II: Sättigungsmagnetisierung und *Curie*-Temperatur.

Die Sättigungswerte J_0 der Tabelle 4 (Spalte 6) sind relative Vergleichswerte (Ausschläge des ballistischen Galvanometers) und zeigen den Einfluß der zweiten Phase auf die Magnetisierung der Legierungen.

Wegen des verhältnismäßig hohen Sättigungsbetrages der B 8-Phase des MnSb ist die Abnahme zwischen H_{31} und H_{17} nur gering, innerhalb der beiden anderen Zweiphasengebiete nimmt sie ab auf den Nullwert der zweiten Phase. Ob der geringe Magnetisierungswert von F_1 einem röntgenographisch nicht in Erscheinung tretenden Restbetrag der C 1-Phase zuzuschreiben ist, oder daraus resultiert, daß Sb in geringen Mengen vom tetragonalen Gitter aufgenommen wird, ist nicht entschieden. Für die Löslichkeit des Sb spricht die starke Änderung des Achsenverhältnisses der tetragonalen Phase[12].

Tabelle 5. Zusammensetzung und Meßwerte der homogenen Legierungen mit C 1- oder aufgefüllter C 1-Phase. (Bezüglich der zwei Spalten für N siehe Erläuterung im Text.)

Leg. Nr.	Zusammensetzung in At-%			a Å	n	Θ °C	J_0 Gauß	Magn. Moment pro Atom *BOHR*sche Magnetonen	
	Ni	Mn	Sb					a) N_{Mn}	b) N_{Ni+Mn}
H_{31}	30,7	34,8	34,6	5,893	11,3	490	685	3,9	2,0
H_{19}	32,1	32,7	35,2	5,901	11,5	490	685	4,1	2,0
H_{22}	33,1	33,6	33,2	5,903	12,0	450	685	3,8	1,9
H_{16}	39,5	30,5	30,0	5,950	12,8	310	695	4,0	1,8
H_{14}	46,0	23,2	30,8	5,976	13,8	250	635	4,6	$1,5_5$
H_{13}	45,0	27,2	27,8	5,977	13,3	200	675	4,1	1,6
H_{15}	45	30	25	5,998	14,2	160	620	3,4	$1,3_5$
H_1	49,8	25,9	24,3	6,001	14,6	140	555	3,5	1,2
H_9	60	20	20	6,006	16,0	120	300	2,2	$0,5_5$
F_3	40,2	40,3	19,5	5,949	13,6	420	438	1,8	0,9
H_{11}	40	40	20	5,950	14,0	405	437	1,8	0,9
M_4	30,1	40,4	29,5	5,957	12,8	350	695	3,1	1,8
M_5	25	50	25	5,957	13,3	380	590	2,1	1,4
H_3	50	30	20	5,999	15,5	80	425	2,1	0,8
H_4	50	35	15	5,985	15,7	80	313	1,3	$0,5_5$
H_{10}	60	30	10	5,985	16,7	50	170	0,8	$0,2_5$
H_{26}	0	54,2	45,8	$a = 4,15$ $c = 5,76$	4,1	190 bis 305	697	2,9	2,9

In Abb. 6b sind die $J(T)$-Kurven der Legierungen, die die B 8-Phase MnSb als zweite Phase enthalten, dargestellt. Die Umwandlungstemperatur der B 8-Phase ist bei H_{27} vorerst nur durch eine ganz schwache

[12] Das für F_0 gefundene Achsenverhältnis von $c/a = 0,95$ stimmt gut überein mit dem von *Kaya-Kussmann*, Z. Physik **72**, 293 (1931), im System Ni—Mn bei ungefähr 50% Mn an der tetragonalen Phase gemessenen Wert von $c/a = 0,96$.

Einbuchtung angedeutet, die bei H_{21} und H_{18} in einen deutlichen Knick übergeht. Dieser liegt bei etwas tieferer Temperatur als der Umwandlungspunkt der reinen B 8-Phase H_{17}, obwohl die Gitterabmessungen der Phase in den Legierungen nahezu übereinstimmen.

Die Tabelle 5 umfaßt die Legierungen homogener C 1- bzw. aufgefüllter metallischer Phase, das heißt jene Legierungen, bei welchen das Röntgendiagramm keine oder nur wenige sehr schwache Linien einer zweiten Phase erkennen läßt, so daß die Konzentrationsverhältnisse der C 1- oder aufgefüllten Phase nur in geringem Maße abweichen von den analysierten Werten. Nur bei den Legierungen H_{10} mit 10% Sb und H_4 mit 15% Sb könnte die Zusammensetzung der Phase möglicherweise eine ganz andere sein. Bei H_{10} läßt nämlich die Aufspaltung einer Linie es möglich erscheinen, daß ein Zerfall des Gitters in zwei kubische Gitter stattgefunden hat, von denen das zweite mit der Kantenlänge 3,6 Å dem kflz nickelreichen Ni—Mn-Mischkristall zugeschrieben werden könnte. Wegen der Koinzidenz anderer Linien ist der Befund nicht eindeutig. Sicher aber steht damit in Zusammenhang, daß die Legierung zwei deutlich getrennte *Curie*-Temperaturen aufweist, und zwar die tiefste und höchste Umwandlungstemp. des ganzen untersuchten Systembereiches (Abb. 6a). Auch die Legierung H_4 zeigt diesen zweiten hohen *Curie*-Punkt bei 500° C, aber mit einem relativ geringeren Phasenanteil. Die *Curie*-Temperatur des Ni_3Mn-Kristalls liegt nach *Kaya-Kussmann*[3] bei ungefähr 500° C, allerdings nur für den geordneten Zustand, der sich erst nach tagelangem Tempern einstellt. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung wurden nicht angestellt.

Die in Zehntel-At.-% angegebenen Zusammensetzungen in den Tabellen 4 und 5 bezeichnen analysierte Werte, die übrigen geben Einwaagen an. In Spalte 3 der Tabelle 5 sind die Gitterkonstanten, in Spalte 4 die aus der pyknometrischen Dichte berechnete Anzahl der Atome im Elementarkörper, in Spalte 6 die aus den Meßwerten von 293° K, 187° K und 90° K auf $T = 0$ extrapolierte Sättigungsmagnetisierung J_0, also das magnetische Moment pro Volumseinheit eingetragen. In Spalte 7 sind in *Bohr*schen Magnetonen die magnetischen Momente pro Atom angegeben, die aus den J_0-Werten berechnet worden sind unter der Annahme, daß

a) nur Mn-Atome Momentträger sind,

b) Ni- und Mn-Atome Momentträger sind, woraus dann ein mittleres Moment pro Metallatom resultiert.

Bei der Messung der magnetischen Umwandlungstemperatur (Spalte 5 der Tabelle 5) wurde festgestellt, daß die Magnetisierungskurven der Legierungen mit hoher *Curie*-Temperatur ziemlich scharf gegen 0 gehen (H_{19} in Abb. 6a als Beispiel). Bei manchen Legierungen mit niedrigem Umwandlungspunkt hingegen mündet die Kurve nach einem mehr

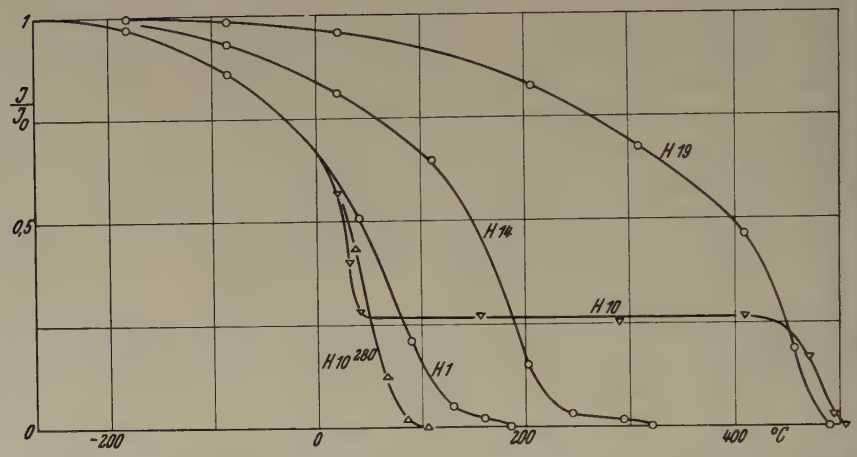


Abb. 6 a. Beispiele für den Verlauf der magnetischen Umwandlung bei hohen (H_{19}) und niedrigen Umwandlungstemperaturen (H_1, H_{14}); Änderung des magnetischen Umwandlungsverlaufes von H_{10} nach 200stündigem Anlassen bei 280°.

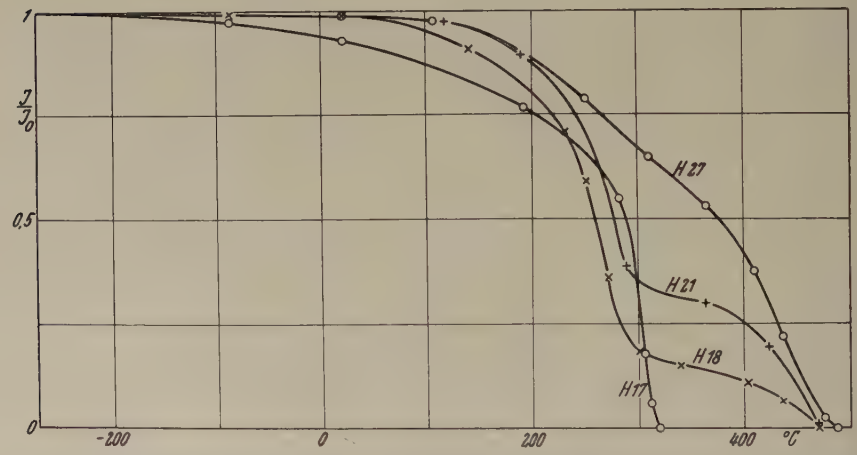


Abb. 6 b. Verlauf der magnetischen Umwandlung im Zweiphasengebiet C 1 + B 8. Der Knick der zweiphasigen Legierungen H_{18} und H_{21} liegt bei etwas tieferer Temperatur als der Umwandlungspunkt der reinen B 8-Phase.

oder weniger deutlichen Richtungswechsel flach, oft sogar mit einem längeren Schwanz in den 0-Wert ein (Kurven H_1, H_{14} in Abb. 6a). Bei einer binären Legierung von der ungefähren Zusammensetzung Mn_6Sb_5, die homogen ist von aufgefülltem Ni—As-Typ, erstreckt sich dieser Schwanz über einen Temperaturbereich von mehr als 100° (Tabelle 5, unten.) Es vollzieht sich also die magnetische Umwandlung dieser Legierungen innerhalb eines größeren Temperaturintervalles, wie dies

an binären Legierungen mit einer nicht ferromagnetischen Komponente (an Ni—Au von *W. Gerlach*[13], an Mn—Zn von *H. Nowotny*[14] schon beobachtet worden ist.

Abb. 7 zeigt den Verlauf von Θ als Funktion der Gitterkonstante der C 1- bzw. aufgefüllten Phase. Der Funktionsverlauf wird für eine Anzahl von Legierungen gut durch eine Gerade angenähert; diese Legierungen bilden die erste Gruppe in der Tabelle 5. In fallender Richtung der Geraden nehmen die Atomverhältnisse Ni : Sb, bzw. (Ni + Mn) : Sb kontinuierlich zu von 0,9 bis 3, bzw. 1,9 bis 4. Die Legierungen der Reihe Ni_xMnSb gehören mithin in diese Gruppe.

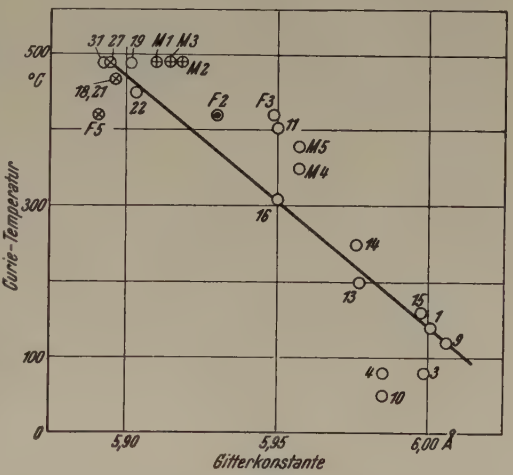


Abb. 7. Verlauf der *Curie*-Temperatur als Funktion der Gitterkonstante (der Index H der Legierungen H_i ist der Übersicht halber weggelassen).

Die Meßwerte des zweiten Abschnittes der Tabelle 5 finden sich rechts von der Geraden; ihre Θ-Werte liegen also höher als die der Legierungen gleicher Gitterkonstanten auf der Geraden. Es sind dies die Zusammensetzungen mit den höchsten Mn-Gehalten.

Die Legierungen der dritten Gruppe der Tabelle 5, die links von der Geraden liegen, weil ihre *Curie*-Punkte gewissermaßen zu niedrig sind, haben hohe Mn- bei überwiegender Ni-Konzentration.

Die Verteilung der *Curie*-Temperaturen im ternären Diagramm (Abb. 8a) zeigt einen nach verschiedenen Richtungen verschieden steilen Abfall von dem in der Mitte des Dreiecks liegenden Kamm oder Plateau des Gebirges: In Richtung abnehmenden Sb-Gehaltes steiler Abfall längs der beiden Geraden Ni=Sb und Mn=Sb, sanfter Abfall längs Ni=Mn.

Eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit weisen die Gitterkonstanten auf (Abb. 8b), jedoch ist die Abhängigkeit der *Curie*-Temperatur von der Konzentration nicht mittelbar durch die von a allein gegeben, durch Division von Θ durch a (unter Hinblick auf die im folgenden noch zu erörternde Beziehung $\Theta \sim \frac{a}{P_S}$) wird sie nicht eliminiert: der Verlauf

[13] *W. Gerlach*, Z. Metallkunde **40**, 281 (1949).
[14] *H. Nowotny*, Mh. Chem. **81**, 887 (1950).

der $\frac{\Theta}{a}$-Kurven im ternären Diagramm ist ununterscheidbar von dem der Θ-Kurven (wie ja auch bei den gegenüber den Änderungen von Θ verschwindend kleinen perzentuellen Änderungen von a nicht anders zu erwarten ist).

Die Höhenschichtlinien der Sättigungsmagnetisierung im ternären Diagramm verlaufen in erster Näherung parallel zu den Geraden Sb = = konst. (Abb. 9a). Den gleichen Verlauf nehmen die Atommomente $N_{\mathrm{Ni+Mn}}$, die als Mittelwert pro Metallatom berechnet worden sind (Abb. 10b). Hingegen erscheinen in Abb. 10a, in welcher die für Mn allein als Momentträger berechneten Momente N_{Mn} eingezeichnet sind, die Kurven konstanter Funktionswerte gedreht, so daß damit eine Zunahme des Momentes mit abnehmender Mn-Konzentration zum Ausdruck kommt.

Im Gegensatz zu den *Heusler*-Legierungen sind Remanenz und Koerzitivkraft der ferromagnetischen Phase im vorliegenden System klein, die Unterschiede zwischen den Werten der Phasen verschiedener Zusammensetzung liegen meist innerhalb der Meßgenauigkeit. Eine deutliche Erhöhung (bis zum 10fachen Betrag) aber zeigen die Legierungen, die die B 8-Phase des MnSb als zweite Phase enthalten. Absolute Größenangaben können wegen der Unsicherheit in der Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors nicht gemacht werden.

Experimentelle Ergebnisse III: Einfluß der Wärmebehandlung.

Nachdem festgestellt worden war, daß durch verschiedene Wärmebehandlung (Abschrecken, Anlassen bei verschiedenen Temperaturen) die magnetischen Eigenschaften im allgemeinen sich nicht wesentlich änderten und daß vor allem bei den Legierungen hoher Magnetisierbarkeit und hoher *Curie*-Temperatur keine wesentliche Steigerung dieser beiden Größen erreicht werden konnte, wurde auf eine systematische Untersuchung des Einflusses der Wärmebehandlung verzichtet.

Es wurden nur einzelne Vertreter bestimmter Gruppen gewissen Behandlungsarten unterworfen, und zwar der Hauptsache nach: Abschrecken, 200stündigem Tempern bei 280° C, 200stündigem Tempern bei 380° C, 1200stündigem Tempern bei 100° C. Bei den Legierungen mit hohen Θ-Werten wurde keine, bei den Legierungen mit niedrigen Θ-Werten eine geringe Zunahme der *Curie*-Temperatur festgestellt. Die Änderung der Sättigungsmagnetisierung blieb bei den Legierungen mit hohen Werten innerhalb der Fehlergrenze, bei den Zusammensetzungen geringer Magnetisierbarkeit wurde beim Abschrecken meist eine Abnahme, beim Anlassen eine Zunahme der J_0-Werte beobachtet, die im allgemeinen 10% nicht überschritt.

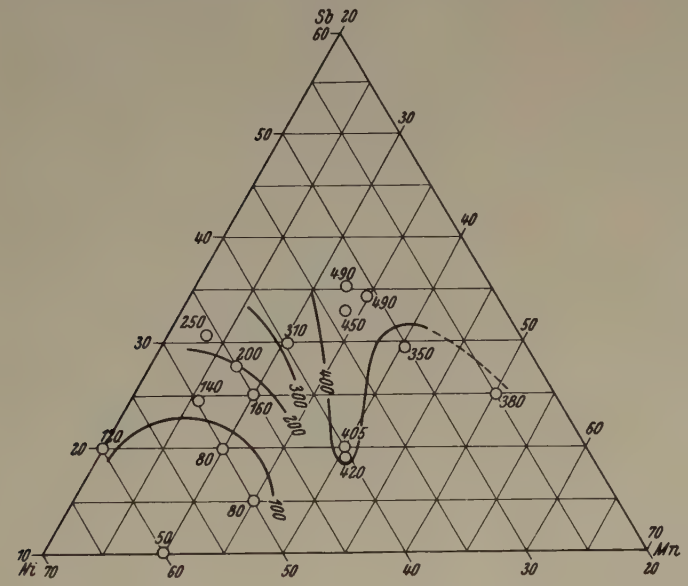


Abb. 8 a. *Curie*-Temperaturen und Kurven Θ = konst. im ternären Diagramm (in At.-%).

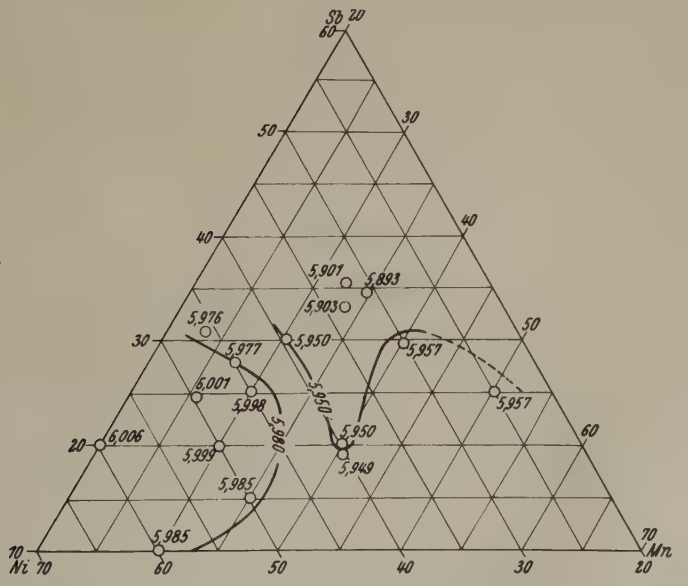


Abb. 8 b. Gitterkonstanten und Kurven a = konst. im ternären Diagramm (in At.-%).

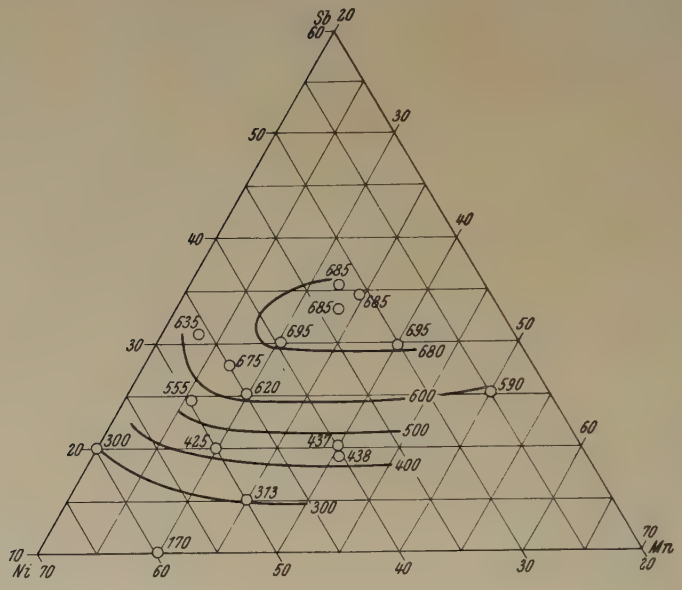


Abb. 9 a. Sättigungsmagnetisierung J_0 und Kurven J_0 = konst. im ternären Diagramm (in At.-%).

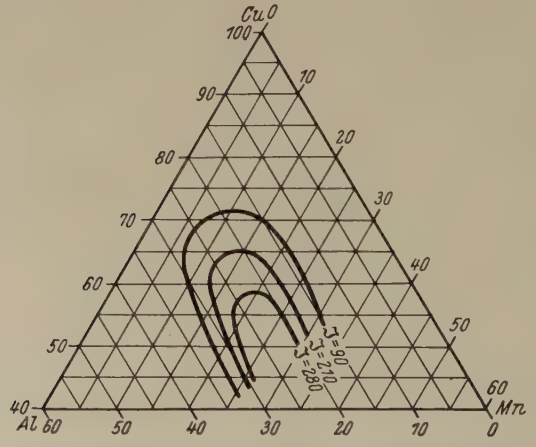


Abb. 9 b. Kurven konstanter Sättigungsmagnetisierung im ternären Diagramm (in At.-%) bei den *Heusler*-Legierungen (aus: *O. v. Auwers*, l. c. Anm. 17). Man beachte, daß die Cu- und Al-Ecken gegenüber den entsprechenden Ni- bzw. Sb-Ecken der Abb. 9 a vertauscht sind.

Eine Ausnahme von dieser geringen Beeinflußbarkeit zeigen die Legierungen mit über 50% Ni. Bei H_9 geht die Sättigung nach dem Abschrecken auf 3% des ursprünglichen Betrages zurück, nach dem Anlassen der abgeschreckten Legierung bei 280° stellt sich der ungefähre

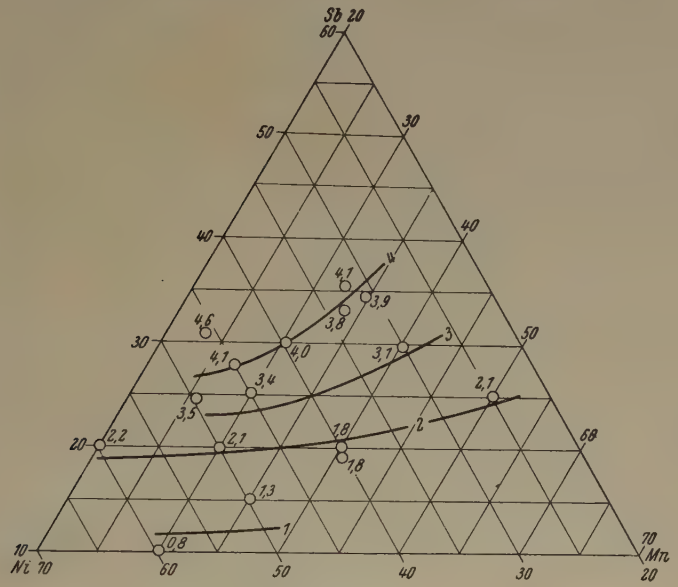


Abb. 10 a.

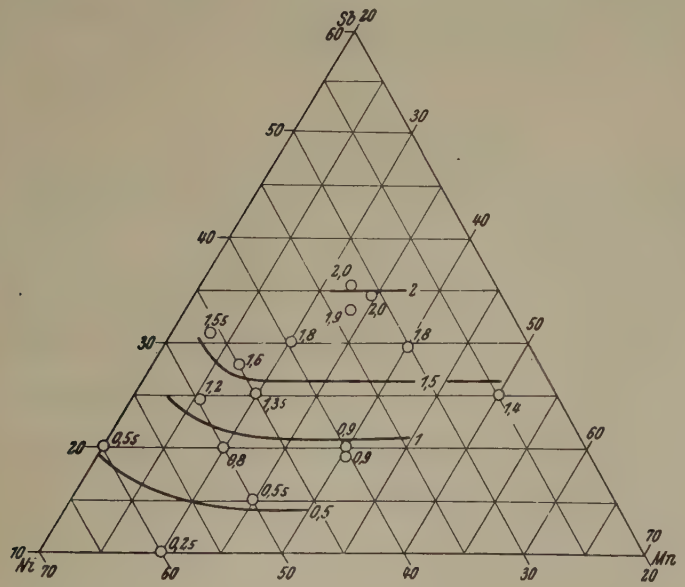


Abb. 10 b.

Abb. 10 a und b. Momentwerte $\mu_0 N_{Mn}$ bzw. $\mu_0 N_{Ni + Mn}$ im ternären Diagramm, berechnet aus J_0 unter der Annahme ferromagnetischer Wechselwirkung a) zwischen den Manganatomen allein, b) zwischen Nickel und Mangan.

Anfangswert wieder her. Bei H_{10} verschwindet nach dem Tempern der hohe *Curie*-Punkt bei 500° und der Abfall der Magnetisierung mit der Temp. nimmt den in Abb. 6a gezeichneten Verlauf (Kurve H_{10}^{280}); der Absolutwert der Sättigung bei Zimmertemp. geht dabei um 10% zurück.

Im Gegensatz zu den *Heusler*-Legierungen ist die Überstruktur in dem Legierungsbereich zwischen NiMnSb und Ni_2MnSb weitgehend unempfindlich gegen verschiedene Wärmebehandlung. Sie stellt sich nach kürzerer oder längerer Abkühlzeit ein und ist weder durch Abschrecken unterdrückbar, noch durch Anlassen bei niedrigen oder höheren Temperaturen beeinflußbar. Bei den Legierungen über 50% Ni und bei den Mn-reichen Legierungen mit 50% Ni, bei welchen die Überstrukturlinien nach dem normalen Abkühlverfahren nur schwach angedeutet sind, werden sie auch nach dem Anlassen nicht deutlicher erkennbar. Bei der Legierung H_9 aber verschwinden beim Abschrecken zugleich mit der Magnetisierung auch die Überstrukturlinien vollständig.

Im allgemeinen wurden nach dem Anlassen neu auftretende phasenfremde Linien beobachtet, und zwar auch bei den Legierungen, die nach dem Schmelzen praktisch nur die C 1- bzw. aufgefüllte Phase zeigten. Die Einphasigkeit dieser Legierungen bei Zimmertemp. stellt also einen Ungleichgewichtszustand dar, der sich allerdings bei Zimmertemp. auch nach Monaten nicht nachweisbar ändert. Die untere Grenze der Gleichgewichtstemperatur scheint ziemlich hoch zu liegen; sie wurde aber — ebenso wie die Gleichgewichtsphasen — nicht näher untersucht.

Diskussion der Ergebnisse.

Innerhalb der Reihe NiMnSb—Ni_2MnSb zeigt sich deutlich eine Abnahme der Sprödigkeit und Zunahme der Duktilität, die dann bei den Ni-reichen Legierungen über 50% Ni noch gesteigert wird. Es kommen dadurch beim Übergang vom Flußspatgitter zum aufgefüllten Gittertyp die gleichen Änderungen der Bindungsverhältnisse zum Ausdruck, die in den magnetischen Änderungen deutlich werden: Die metallische Bindung nimmt mit der Auffüllung zu.

Nun haben wir allerdings bereits im Flußspatgitter des NiMnSb einen beträchtlichen Anteil metallischer Bindung zu denken. Im Abschnitt „Strukturbestimmung" wurde auseinandergesetzt, daß dem Antimonatom oder -ion keinesfalls eine ausgezeichnete Lage zwischen den beiden Übergangsmetallen zukommt, sondern daß aus den Röntgenintensitäten geschlossen werden muß, daß entweder Ni oder Mn auf der Würfeldiagonale in ausgezeichneter Lage zwischen den beiden anderen Partnern liegt. *H. Nowotny* weist in der bereits zitierten Arbeit[10] nach, wie bei verschiedenen ternären Flußspatgittern eine verschieden starke Beteiligung heteropolarer und metallischer Bindung auch in der Be-

setzungsart zum Ausdruck kommt. Während bei den Verbindungen LiMgN, LiZnN, AgMgAs z. B. der salzartige Charakter im Aufbau sich darin zeigt, daß längs der Würfeldiagonale das Anion zwischen den beiden Kationen liegt, daß also in Analogie zu Li_2O ($Li^+ O^{2-} Li^+$) eine Besetzung $Li^+ N^{3-} Zn^{2+}$ z. B. vorliegt, ist dies bei den Flußspatgittern des CuMgSb und CuCdSb nicht mehr der Fall. Das kleine Cu-Atom liegt hier zwischen den beiden anderen. Die Konstitution wird nicht mehr durch Valenzkräfte, sondern durch die Radienverhältnisse bestimmt und damit wird die Vorherrschaft metallischer Bindungskräfte deutlich.

In Analogie zu diesen beiden Cu-Legierungen ist bei NiMnSb eine ausgezeichnete Stellung des Ni-Atoms zwischen den beiden größeren zu vermuten. Eine solche Anordnung geht bei der Auffüllung in das Gitter I^{16} der Tabelle 1 über, also in das dem *Heusler*-Gitter des Cu_2MnAl analoge. Es kann zwar nicht ohne weiteres angenommen werden, daß beim Ersatz von zwei Partnern beim Übergang zu Ni_2MnSb die gleiche Konfiguration bestehen bleibt; die Ähnlichkeit der Konzentrationsabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung in beiden Systemen (Abb. 9a und 9b) aber läßt doch auf eine weitgehende Ähnlichkeit der Nachbarschaftsanordnung schließen.

Jedenfalls aber steht fest, daß bereits im unaufgefüllten Gitter deutlich der metallische Charakter zum Ausdruck kommt und daß dieser noch deutlicher wird durch die Auffüllung. Denn daß mit der Auffüllung des Gitters auch die 3 *d*-Schalen der Übergangsmetalle in steigendem Maße aufgefüllt werden, kann aus den Änderungen der Magnetisierung erschlossen werden.

Die Abnahme von J_0 mit zunehmendem Ni-Gehalt bei gleichbleibendem Verhältnis Mn : Sb könnte zunächst der Abnahme der Mn-Konzentration zugeschrieben werden. Die Reihen: H_{16}—H_{15}—H_3—(H_{10}), H_{31}—H_4, M_4—F_3 (Tabelle 5) lassen jedoch erkennen, daß auch bei konstantem Mn-Gehalt die Magnetisierung mit wachsender Ni-Konzentration zurückgeht, wie dies auch umgekehrt bei konstantem Ni-Gehalt mit wachsender Mn-Konzentration der Fall ist (H_1—H_3—H_4).

Das magnetische Moment pro Volumseinheit wird also in erster Näherung nur durch die Konzentration Ni + Mn bestimmt, wie dies auch in Abb. 9a zum Ausdruck kommt, und nimmt ab, wenn diese zunimmt. Das magnetische Moment pro Mol zeigt im ternären Diagramm die gleiche Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Da diese Größe $J_0 \cdot \frac{M}{\varrho} = N \cdot x$ sich aus den beiden Faktoren N (Moment eines Momentträgers in *Bohr*schen Magnetonen) und x (Molenbruch der Momentträger) zusammensetzt, muß der Beitrag der einzelnen Momentträger N zum Molmoment abnehmen, wenn der Molenbruch der als Momentträger allein in Frage kommenden Übergangsmetalle — wobei zunächst der

Anteil von Ni und Mn noch unbesprochen bleibt — zunimmt und dennoch das Gesamtmoment zurückgeht. Das heißt aber, daß mit wachsender metallischer Konzentration die Anzahl der ungepaarten Spins in den 3 *d*-Schalen der Metallatome abnimmt, die Schalen sich auffüllen. Vom Flußspatgitter zum aufgefüllten Gitter vollzieht sich also eine Änderung der Elektronenverteilung in dem Sinne, daß der Ladungszustand der Metallionen in dem aufgefüllten Gitter weniger positiv ist als im C 1-Gitter. Entweder wird dabei Antimon zum Kation oder — was wahrscheinlicher ist — es ist bereits im Flußspatgitter als Kation wirksam und wird bei der Auffüllung stärker positiv.

Der Ionisierungszustand der Metallionen ergibt sich für verschiedene Annahmen verschieden. Es bestehen die zwei Möglichkeiten, daß zwischen den Mn-Ionen allein oder zwischen Ni- und Mn-Ionen Wechselwirkung mit positiver Austauschenergie besteht. Der Fall, daß Ni allein Momentträger ist, scheidet aus, weil sich dann Momentwerte bis zum 7fachen Betrag des Wertes für metallisches Ni, $0{,}6\,\mu_0$, ergeben würden. Daß durch den Beitrag der Ni-Ionen allein die Magnetisierung nicht die gefundenen relativ hohen Werte erreichen kann, geht schon aus dem Vergleich der gemessenen J_0-Werte mit dem Wert von 510 Gauß für metallisches Ni hervor.

Die für Mn als ferromagnetischen Träger berechneten Magnetonenzahlen zeigen keinen einheitlichen Gang mit der Auffüllung des Gitters, sondern streuen um einen mittleren Wert. Für die Verteilung sämtlicher Legierungswerte im ternären Diagramm (Abb. 10a) ergibt sich allerdings wieder eine gewisse Abhängigkeit vom Sb-Gehalt, an der aber die beiden Übergangsmetalle nicht gleichmäßig beteiligt sind. Die Momente nehmen stark zu mit abnehmender Mn-Konzentration. Innerhalb gewisse Grenzen trägt aber Ni nichts oder nur wenig bei zum Auffüllungszustand des Mn-Ions, sondern dieser wird im wesentlichen nur bestimmt durch das Verhältnis Mn : Sb.

Die Konzentrationsabhängigkeit der für beide Übergangsmetalle als Träger berechneten Momentwerte zeigt natürlich den qualitativ gleichen Verlauf wie die von J_0. Durch den Übergang von J_0 zu $N_{\mathrm{Ni+Mn}}$ wird der Gradient in Richtung der metallischen Konzentration größer. Die schwache Krümmung der Kurven konstanter Funktionswerte nach kleineren Mn-Konzentrationen bleibt erhalten. Die Momentwerte $N_{\mathrm{Ni+Nn}}$ zeigen also im Gegensatz zu den Werten N_{Ni} eine eindeutige Abnahme mit zunehmender metallischer Konzentration, die nur etwas modifiziert wird in dem Sinne, daß kleineren Mn-Gehalten kleinere Werte entsprechen, daß also dem Mn-Partner etwas größeres magnetisches Gewicht zuzuschreiben ist.

Demnach stellt also Mangan eine etwas größere Elektronenzahl für den Austausch zur Verfügung als Nickel. Für die Magnetonenzahl 2 pro

Übergangsmetall-Atom von NiMnSb wäre etwa ein Ionisierungszustand von Mn^- (2,8 μ_0) und Nickel zwischen Ni^+ (1,7 μ_0) und Ni-Atom zu denken. Der Metallkomplex als Ganzes ist dann im Mittel negativ, das Metall II. Art positiv geladen. Die Modellformel $Ni^{+1/2}\,Mn^-\,Sb^{+1/2}$ führt auf Radiensummen, die — soweit dieses bei der Unsicherheit der extrapolierten Ionenradien behauptet werden kann — von den für Ni—Mn, Ni—Sb und Mn—Sb berechneten Abständen nicht stark abweichen. Natürlich sollen mit der Formel nicht mehr als gewisse mögliche Ladungsbeziehungen angedeutet sein. Der Radius des Ni-Ions ergibt sich daraus als sehr viel kleiner als der seiner Partner, so daß also damit eine geometrische Bedingung dafür, daß Nickel auf der Würfeldiagonale zwischen Mangan und Antimon zu liegen kommt, geschaffen wäre. Allerdings wird bei einer derartigen Ladungsverteilung das Mn-Ion wieder valenzmäßig ausgezeichnet, so daß auch daraus keine eindeutige Entscheidung für die Besetzungsart hervorgeht.

Für die erste der betrachteten Möglichkeiten, nach der nämlich das magnetische Moment von den Mn-Atomen oder Ionen allein geliefert wird, ergibt sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der N_{Mn}-Werte, daß der Ionisierungszustand von Mangan weitgehend unabhängig ist von der Nickelkonzentration; in diesem Falle tritt also Nickel als neutrales Atom mit abgeschlossener 3 *d*-Schale in das Gitter ein. Aus dem Momentwert für NiMnSb, 3,8 μ_0, geht hervor, daß auch Mangan als neutrales Atom vorliegt. Die Auffüllung des Mangans in Ni_2MnSb ist etwas größer, entspricht ungefähr $Mn^{-1/3}$, doch ergibt sich aus den Momentwerten $\mu_0\,N_{Mn}$, daß der Ladungszustand mit der Gitterauffüllung nicht kontinuierlich negativer wird, wie dies andererseits deutlich durch die Momente $\mu_0 \cdot N_{Ni\,+\,Mn}$ zum Ausdruck kommt.

Der für den Momentwert der binären Legierung H_{26} der Tabelle 5 berechnete Wert von 2,9 μ_0 erscheint in Anbetracht der Mn-Konzentration dieser Legierung wohl etwas zu niedrig in der Reihe der N_{Mn}-Zahlen, gibt aber, da er an einer anderen Phase gemessen worden ist, keinen sicheren Vergleichswert. Die von *Bates*[15] an MnAs gemessene Magnetonenzahl von 3,87 stimmt hingegen gut überein mit den an den Legierungen mit dem Konzentrationenverhältnis Mn : Sb = 1 : 1 bestimmten Werten (Tabelle 5). Zwar wäre beim Übergang von As zu Sb eher eine kleine Abnahme der Momentwerte zu erwarten, doch gilt auch hier wieder die obige Einschränkung.

Für Cu_2MnSb berechnen *Valentiner-Becker*[16] ein Mn-Moment von 15,2 *Weiß*schen, also rund 3 *Bohr*schen Magnetonen. Allerdings legen die beiden Verfasser der Rechnung einen von Zimmertemp. etwas unsicher

---

[15] *L. F. Bates*, Phil. Mag. **8**, 714 (1929).
[16] *S. Valentiner* und *G. Becker*, Z. Physik **83**, 371 (1933).

auf den absoluten Nullpunkt extrapolierten J_0-Wert zugrunde und schätzen den tatsächlichen Momentwert auf mindestens $4\,\mu_0$. Für Ni_2MnSb ergibt sich der Wert $3{,}5\,\mu_0$. Unter der Voraussetzung, daß dem Mangan allein ein magnetisches Moment zuzuordnen ist, resultiert also in beiden Systemen ungefähr der gleiche Auffüllungszustand der Mn-Schale.

Nun ist es aber, worauf auch in der Literatur, z. B. von *O. v. Auwers*[17], bereits hingewiesen worden ist, schon bei den *Heusler*-Legierungen keineswegs sicher, daß Mangan allein der ferromagnetische Träger ist. Kupfer kann, wie aus der in der Einleitung zitierten Arbeit[1] geschlossen werden muß, mit Mangan positive Wechselwirkungen eingehen, wenn Antimon im Gitter anwesend ist. Positive Wechselwirkung zwischen Nickel und Mangan aber, wie sie schon im binären System zum Ausdruck kommt, ist im ternären System in noch höherem Maße wahrscheinlich als zwischen Kupfer und Mangan.

Gegen eine vollständig abgeschlossene 3 *d*-Schale des Nickels spricht auch die rötliche Farbe, die an Legierungen mit unaufgefülltem und teilweise aufgefülltem Flußspatgitter des Systems beobachtet worden ist. Die dieser selektiven Absorption zugrunde liegenden Übergänge zwischen 3 *d*- und 4 *s*-Schale lassen darauf schließen, daß auch Ni-Elektronen am Elektronengas der metallischen Bindung beteiligt sind. Bei unaufgefüllter Ni-Schale könnte man nun zwar bei Betrachtung der Gitterabstände allein in Analogie zum geordneten Ni_3Mn-Mischkristall positive Ni—Mn-Wechselwirkungen erwarten, da die Ni—Mn-Abstände in Ni_3Mn (2,55 Å) die gleichen sind wie für NiMnSb und auch die *Curie*-Temperaturen sich wenig unterscheiden (500° C für Ni_3Mn). Es zeigt sich aber, daß für das vorliegende System wegen der großen Radien der aufgefüllten Schalen diese Gitterabstände Ni—Mn viel zu klein sind, als daß aus den Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Metallen allein ein positives Austauschintegral resultieren könnte.

Wenn wir für den Nenner des Verhältnisses $\frac{R_{Gi}}{R_S}$ (Gitterabstand der Austauschpartner durch Radius der unabgeschlossenen 3 *d*-Schale) in erster Näherung den mittleren Wert zwischen den aus den Atomradien nach *Laves* (korrigiert auf die mittlere Koordinationszahl 6) für den Auffüllungszustand $Ni^{+1/2}$, Mn^-, extrapolierten Ionenradien einsetzen und für den Zähler die Abstände Ni—Mn in NiMnSb, $\frac{a\sqrt{3}}{4}$, erhalten wir $\frac{R_{Gi}}{R_S} \cdot \frac{2{,}56}{1{,}30} = 1{,}97$. Erfahrungsgemäß aber ist $\frac{R_{Gi}}{R_S} > 3$ die Bedingung für positives Austauschintegral. Die Quotienten sind also in Anbetracht der verhältnismäßig hohen *Curie*-Temperaturen um mehr als

[17] *O. v. Auwers*, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **17**, 74 (1938).

50% zu klein und die Größenordnung dieser Abweichung kann nicht der Ungenauigkeit der Rechnung zugeschrieben werden.

Wenn wir anderseits die Mn—Mn-Wechselwirkungen allein ins Auge fassen, in $\frac{R_{Gi}}{R_S}$ also für den Zähler die Abstände Mn—Mn in NiMnSb, $\frac{a\sqrt{2}}{2}$, und für den Nenner den unter Berücksichtigung der Koordinationszahl 6 verkleinerten Radius des neutralen Mn-Atoms (1,31 Å für die Koordinationszahl 12) einsetzen, so wird $\frac{R_{Gi}}{R_S} = \frac{4{,}17}{1{,}27} = 3{,}28$. Diesem Wert entsprechen nun allerdings positive Funktionswerte auf der *Bethe-Sommerfeld*schen Kurve. Eine Einordnung in die Kurve für die reinen Metalle ist aber nicht möglich, da für Eisen der Quotient $\frac{R_{Gi}}{R_S} = 3{,}26$ etwas kleiner, die *Curie*-Temperatur aber bedeutend höher liegt (1040° K gegenüber 720° K für NiMnSb).

Nun liegen zwar auch die Quotienten $\frac{R_{Gi}}{R_S}$ für die binären Legierungen MnSb und MnBi über dem Eisenwert und die absoluten *Curie*-Temperaturen betragen weniger als zwei Drittel des Wertes für metallisches Eisen. Sofern aber isomorphe Gitter, wie MnP, MnAs, MnSb und MnBi, zur Betrachtung herangezogen werden (*H. Nowotny*[18]), ergibt sich für diese eine fast lineare Abhängigkeit von Θ von $\frac{R_{Gi}}{R_S}$, das heißt also, daß innerhalb gewisser Bereiche auch für Legierungen mit einer nicht ferromagnetischen Komponente eine eindeutige funktionale Beziehung $\Theta = \Theta\left(\frac{R_{Gi}}{R_S}\right)$ besteht. Jedoch ist diese von anderer Art als bei den Metallen, die Kurve für die Nickelarsenidgitter verläuft viel flacher und einzelne Koordinatenpaare aus den beiden Kurven können nicht verglichen werden. Wir müssen also annehmen, daß bei diesen Legierungen das Metalloid oder Metall II. Art eine noch unbekannte und durch die Kurve zwischen den reinen Metallen nicht erfaßte Rolle als Vermittler zwischen den Bindungen der Übergangsmetalle spielt und daß diese Rolle mit dem Gittertyp variiert.

Deshalb wird auch bei Legierungen mit nichtferromagnetischen Komponenten die Θ-Kurve über den $\frac{R_{Gi}}{R_S}$-Werten für verschiedene Gitter verschiedenen Verlauf zeigen. Dieser ist z. B. für das vorliegende Gitter steiler als für die NiAs-Gitter, wie aus der starken Abnahme von Θ von 720° K auf 140° K beim Übergang vom Flußspatgitter zum aufgefüllten Gitter, die — den Magnetonenzahlen nach — nur mit einer

[18] *H. Nowotny*, Z. Elektrochem. **49**, 254 (1943).

Abnahme des Quotienten $\frac{R_{Gi}}{R_S}$ von 3,28 auf 3,15 verbunden ist, hervorgeht. Neben der den Austausch vermittelnden Stellung des Antimons aber können bei den vorliegenden Legierungen und damit auch bei den *Heusler*-Legierungen am resultierenden Austauschintegral *wesentlich* beteiligt sein verschiedene Wechselwirkungsglieder, für die nicht nur verschiedene Abstände, sondern — im Gegensatz zu den Legierungen mit *einem* Übergangsmetall — auch verschiedene Schalenradien einzusetzen wären. Eine Berechnung von mittleren R_{Gi}-Werten erscheint dann schon sehr problematisch, noch weniger erfaßbar aber wird der Zusammenhang zwischen den μ-Werten und dem Auffüllungszustand, also den Schalenradien der Übergangsmetalle.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen: Aus der Betrachtung der Abstandsverhältnisse und *Curie*-Temperaturen ergibt sich die Möglichkeit, daß in die untersuchte ferromagnetische Phase des Systems NiMnSb Nickel als neutrales Atom mit abgeschlossener 3 *d*-Schale eingeht und daß Mangan allein der Träger des Ferromagnetismus ist. In diesem Fall aber zeigt der Gang der Magnetonenwerte nicht die eindeutige Abnahme mit der metallischen Auffüllung des Gitters, wie sie auf Grund der Härteänderungen und auf Grund allgemeiner Überlegungen zu erwarten wäre. Die eindeutige Abnahme der Atommomente mit wachsender metallischer Konzentration hingegen spricht für die Annahme positiver Ni—Mn-Wechselwirkungen, bestätigt also die in der Einleitung ausgesprochene Vermutung, daß durch die geometrische Mitwirkung eines Metalles II. Art der im binären Ni—Mn-System gemessene Höchstwert der Magnetisierung noch gesteigert werden könnte. Die unter der Annahme ferromagnetischer Ni—Mn-Bindungen berechneten Quotienten $\frac{R_{Gi}}{R_S}$ aber erscheinen unmöglich, wenn sie mit den für die reinen Metalle und binären Legierungen bekannten Werten verglichen werden. Der tatsächliche Bindungsmechanismus wird also durch keine der beiden Annahmen einwandfrei erfaßt.

Weitere Untersuchungen an Systemen, in denen einzelne Partner des Systems Ni—Mn—Sb schrittweise ausgetauscht werden und die vielleicht zur Klärung der offen gebliebenen Fragen beitragen können, sind an unserem Institute bereits im Gang.

Zusammenfassung.

Eine Anzahl von Legierungen eines bestimmten Bereiches des Systems Ni—Mn—Sb wurde röntgenographisch untersucht, Sättigungsmagnetisierungen und *Curie*-Temperaturen gemessen.

Dabei wird ein kontinuierlicher Übergang von einem Flußspatgitter bei der Zusammensetzung NiMnSb zu einem aufgefüllten metallischen

Gitter bei der Zusammensetzung Ni_2MnSb festgestellt. Letzteres ist wahrscheinlich vom *Heusler*-Typ, die Lage der Ni- und Mn-Atome konnte jedoch röntgenographisch nicht unterschieden werden. Der Höchstwert der Magnetisierung im Flußspatgitter ist ungefähr um die Hälfte größer als der von reinem Nickelmetall und wird bei der Aufnahme von Nickel kleiner. Die *Curie*-Temperatur beträgt 450° C für NiMnSb und nimmt ab auf den Wert 140° C für Ni_2MnSb. Bei noch höherem Nickelgehalt nehmen Magnetisierung und *Curie*-Temperatur weiter ab. Im Gegensatz zu den *Heusler*-Legierungen sind die vorliegenden Legierungen bei Zimmertemperatur praktisch schon gesättigt und zeigen geringe Remanenz und Koerzitivkraft.

Der Homogenitätsbereich der Phase wird abgegrenzt; die magnetischen Verhältnisse in den Zweiphasengebieten, die den Übergang zu den binären Grenzphasen NiSb, MnSb und NiMn-Mischkristall darstellen, werden untersucht.

Die magnetischen Momente pro Atom werden berechnet und daraus Annahmen über den Ionisierungszustand der metallischen Momentträger abgeleitet. Aus der Abnahme der Magnetisierung beim Übergang vom Flußspatgitter zum aufgefüllten metallischen Typ ergibt sich ein Beweis für die Zunahme der metallischen Bindung. Es wird diskutiert, ob Mangan allein als Träger des ferromagnetischen Moments angesehen werden muß, oder ob dieses auch aus einem Elektronenaustausch zwischen Nickel und Mangan resultieren könnte.

Ein Beitrag zum System Palladium—Zink.

Von

H. Nowotny, E. Bauer und **A. Stempfl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Aug. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Im Anschluß an Untersuchungen über Palladium—Kadmium-Legierungen[1] wurde das System Pd—Zn studiert. Die Herstellung von vollkommen einwandfreien Proben gelang wieder in einem für diese Zwecke

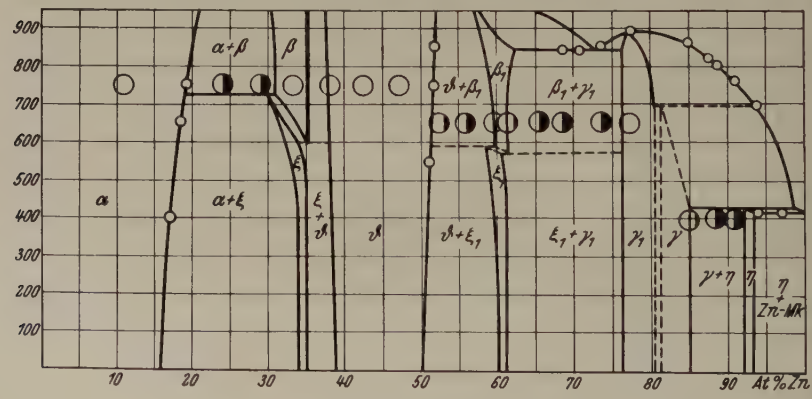


Abb. 1. Angenähertes Zustandsdiagramm des Systems: Palladium—Zink.

eigens konstruierten Druckofen[2]. Ein besonderes Augenmerk legten wir auf die Durchführung von Suszeptibilitätsmessungen, eine Methode, die sich bei Benützung der Apparatur nach *H. Bittner*[3] zur Konstitutionsaufklärung bestens bewährt.

Die Zusammenfassung aller Ergebnisse führt zu dem in Abb. 1 wieder-

[1] *H. Nowotny, A. Stempfl* und *H. Bittner*, Mh. Chem. **82**, 949 (1951).
[2] *H. Nowotny, E. Bauer* und *A. Stempfl*, Österr. Bauztg. (im Druck).
[3] *H. Bittner*, Mh. Chem. **82**, 978 (1951).

gegebenen Zustandsschaubild, das allerdings noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt ist[4].

Der *Palladium-Mischkristall (α-Phase)* reicht auf Grund mikroskopischer Beobachtungen und röntgenographischer Messungen (siehe Abb. 2) bei 750° C bis 19 At.-% Zn. Die Löslichkeit fällt nach tieferen Temperaturen etwas ab: 17 At.-% Zn bei 400° C.

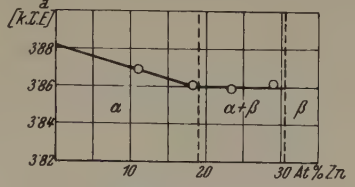


Abb. 2. Verlauf der a-Werte im α-Mk.-Bereich (Proben bei 750° C gegl.).

An ein breites heterogenes Feld schließt sich über 720° C die β-Phase (vgl. Abb. 3), unterhalb dieser Temperatur die ξ-Phase an.

Die β-Phase liegt bei etwa 33 At.-% Zn (Pd_2Zn) und dehnt sich bei höheren Temperaturen möglicherweise bis gegen die Zusammensetzung Pd_3Zn aus. Ihre Struktur ist kubisch raumzentriert mit 2 Atomen in der Zelle und

$$a_w = 3{,}04_9\, k\,X \cdot E \text{ für } 32{,}5 \text{ At.-\% Zn},$$

wie Tabelle 1 (S. 1088) zeigt. Bei verschiedenen Temperaturen (700; 750° C) geglühte Proben lassen eine geringe Änderung in der Gitterkonstanten erkennen.

Die Intensität von Reflexen mit ungerader Indexsumme ist wohl schwach, aber doch klar erkennbar, so daß eine Verteilung gemäß: Pd in 000; Pd und Zn statistisch verteilt in 1/2 1/2 1/2 angenommen werden muß. Um auch den eventuell möglichen DO_3-Typ zu prüfen, wurde die in Frage stehende Probe 100 Stdn. bei 700° C geglüht; jedoch waren keine dieser Struktur entsprechenden Überstrukturlinien zu sehen. Die Übereinstimmung in den Intensitäten für den B 2-Typ kann als sehr gut bezeichnet werden.

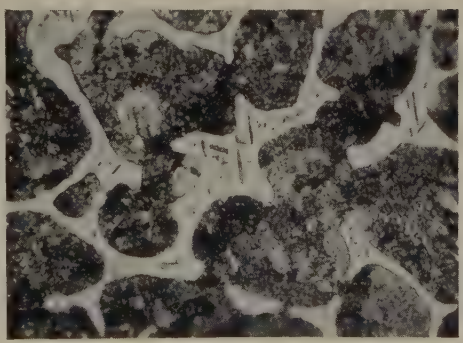


Abb. 3. Heterogene Legierung (Gefügebild): α-Mk. (weiß) + β (grau).

Die ξ-Phase besitzt, erschlossen aus dem komplizierten Röntgenogramm, ein niedrig symmetrisches Gitter, dessen Aufklärung noch aussteht.

Die im Zustandsdiagramm in diesem Gebiete angegebenen Gleichgewichtslinien wurden auf Grund des Befundes an bei verschiedenen Temperaturen geglühten Legierungen ermittelt. So zeigt eine Röntgen-

[4] Das Diagramm bezieht sich auf Normaldruck.

Tabelle 1. Auswertung der Hochtemperaturphase β im System Pd—Zn (32,5 At.-% Zn) mit Intensitätsberechnung; Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{beob.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	Int. gesch.	Int. ber.
(100)	61,9	63,5	sehr schwach	1,0
β (110)	102,3	103,4	mittelschwach	—
(110)	126,1	127,1	sehr stark	59,8
(111)	189,4	190,6	sehr schwach	0,3
β (200)	206,1	207,0	schwach	—
(200)	253,0	254,2	mittelstark	9,5
β (211)	311,1	310,0	mittelschwach	—
(210)	317,6	317,7	sehr schwach	0,3
(211)	381,6	381,3	stark	18,5
β (220)	414,9	415,0	schwach	—
(220)	507,9	508,0	mittelschwach	6,4
β (310)	517,5	518,0	schwach	—
(300) (221)	570,5	571,9	s. s. schwach	0,03
β (222)	621,0	622,0	sehr schwach	—
(310)	636,2	635,5	mittelstark	11,0
(311)	698,6	699,0	sehr schwach	0,15
β (321)	725,4	725,0	mittelschwach	—
(222)	762,0	762,6	mittelschwach	4,0
(320)	824,7	826,2	sehr schwach	0,2
β (400)	828,0	827,0	sehr schwach	—
(321)	887,5	889,1	sehr stark	37,5
β (330)	932,1	934,0	mittelschwach	—

aufnahme einer bei 650 und 670° C geglühten Probe (32 At.-% Zn) eindeutig: $\beta + \xi$, bei 550 und 400° C: $\alpha + \xi$. Ferner weist eine Legierung mit 33,2 At.-% Zn (bei 550° C geglüht) auf einen eutektoiden Zerfall hin. Das Zweiphasenfeld $\beta + \delta$ ist nur unvollkommen nachweisbar, dagegen ist der heterogene Bereich: $\xi + \delta$ an Hand einer Legierung mit 38 At.-% Zn (bei 550° C geglüht) röntgenographisch eindeutig zu erkennen. Die gleiche Probe zeigt nach Glühung bei 650° C kein ξ mehr.

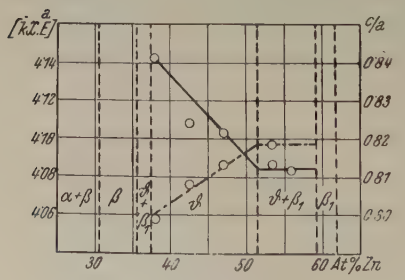


Abb. 4. Verlauf der a-Werte sowie c/a im Bereich der δ-Phase (750° C gegl.).

Die δ-Phase, die im $L1_0$-Typ kristallisiert[5], erstreckt sich über einen ziemlich großen Konzentrationsbereich. Dieser liegt zwischen etwa 38,0 bis 39,0 einerseits und 51,0 At.-% Zn bei 550; 51,5 bei 750 bzw. 51,7 bei 850° C andrerseits; das homogene Feld umschließt dem-

[5] *H. Nowotny* und *H. Bittner*, Mh. Chem. **81**, 679 (1950).

nach die Zusammensetzungen PdZn und Pd_3Zn_2. Der Verlauf der Gitterkonstanten bzw. des Verhältnisses c/a für bei 750° C geglühte Proben geht aus Abb. 4 hervor. Bemerkenswerterweise nimmt mit zunehmendem Pd-Gehalt, also nach der Seite gegen den Pd-Mischkristall hin, das Achsenverhältnis ab (siehe weiter unten), obwohl man a priori annehmen sollte,

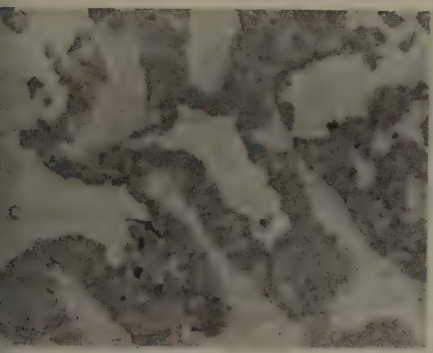


Abb. 5

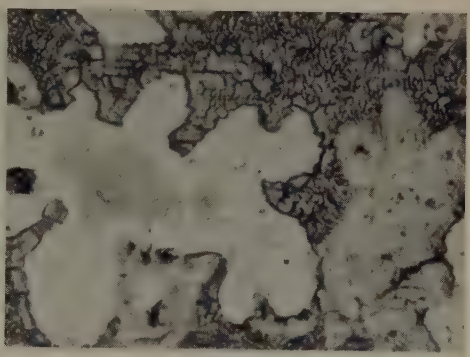


Abb. 6

Abb. 7

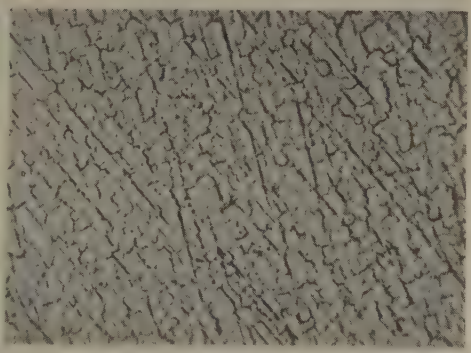


Abb. 8

Abb. 5. Heterogene Legierung (Gefügebild): $\beta + \delta$ (650° C gegl.).

Abb. 6. Heterogene Legierung (Gefügebild): $\beta_1 + \gamma_1$. Peritektische Kerne von δ in β_1-Kristallen (weiß).

Abb. 7. Heterogene Legierung (Gefügebild) mit viel Eutektikum: $\beta_1 + \gamma_1$.

Abb. 8. Homogene Legierung (Gefügebild) von γ_1 mit Spannungsrissen.

daß durch Austausch von Zn- durch Pd-Atome die tetragonale Symmetrie zugunsten der kubischen mehr und mehr aufgehoben wird.

Ähnlich wie im Gebiete bei etwa 35 At.-% Zn folgt auf die δ-Phase bei hohen Temperaturen wieder eine einfache kubisch raumzentrierte Phase, β_1 genannt, während bei tiefen Temperaturen eine mit ξ_1 bezeichnete niedrig symmetrische Kristallart auftritt. Das Gefüge einer

heterogenen Probe: $\delta + \beta$ (bei 650° C geglüht und abgeschreckt) sieht man in Abb. 5.

Die β_1-Phase liegt bei etwa 60 At.-% Zn und entspricht somit einer Formel Pd_2Zn_3. Die röntgenographische Auswertung in Tabelle 2 bestätigt die krz. Struktur. Die Gitterkonstante einer Legierung mit 61,4 At.-% Zn beträgt:

$$a_w = 3{,}04_3\, k\, X \cdot E,$$

ist daher nur wenig von jener der β-Phase verschieden. Es wäre möglich, daß bei genügend hohen Temperaturen und entsprechend hohen Drucken ein Übergang zwischen den beiden krz. Phasen besteht, dergestalt, daß sich bei tieferen Temperaturen die δ-Phase bildet. Gemäß der Zn-reicheren Zusammensetzung der β_1-Phase gegenüber von β sind hier die Reflexe mit ungerader Indexsumme stärker. Die Besetzung bei β_1 ist: Zn in 000; Zn + Pd statistisch in 1/2 1/2 1/2. Ohne besondere Annahmen läßt sich in diesem System wenig über das Verhältnis der Valenzelektronen-Konzentration aussagen. Man sieht vielmehr, daß bestimmte Valenzänderungen eingeführt werden müßten,

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme, Pd—Zn-Probe mit 61,4 At.-% Zn (650° C geglüht) mit Intensitätsberechnung; Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \cdot \sin^2\Theta_{beob.}$	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$	Int. beob.	Int. ber.
(100)	64,8	63,8	schwach	0,5
β (110)	103,9	104,0	mittelstark	—
(110)	127,8	127,6	sehr stark	36,0
β (111)	157,7	156,5	sehr schwach	—
(111)	191,5	191,4	schwach	0,25
β (200)	209,6	208,0	schwach	—
(200)	256,1	255,2	mittelstark	5,6
β (211)	311,9	312,0	mittelschwach	—
(210)	321,6	319,0	schwach	0,25
(211)	383,3	382,8	stark	11,4
β (220)	416,6	416,5	schwach	—
(220)	511,3	510,4	mittelstark	3,85
β (310)	522,7	519,0	schwach	—
(300)	574,8	574,2	schwach	0,05
(221)				0,15
β (222)	624,3	624,8	schwach	—
(310)	637,8	638,0	mittelstark	6,8
(311)	699,4	701,8	schwach	0,15
β (321)	728,6	728,0	mittelschwach	—
(222)	764,9	765,6	mittelstark	2,5
(320)	829,3	829,4	schwach	0,2
(321)	891,8	893,2	sehr stark	21,8
β (330)	937,3	936,0	sehr schwach	—

um zu einem einheitlichen Bild zu gelangen. Mit 0,6 V. E. für Pd ergäbe sich wohl für die β_1-Phase ein Wert von rund 1,5 V. E. K., doch würde β etwa die doppelte Zahl an V. E. für Palladium verlangen, wofür aber weder experimentelle Hinweise, noch theoretische Anhaltspunkte gegeben sind.

Die ξ_1-Phase, die unterhalb von 600° C stabil ist, konnte nicht völlig homogen erhalten werden, was den röntgenographischen Befund betrifft. Proben mit 58 bis 59,5 At.-% Zn sehen im Gefüge zwar homogen aus, doch zeigen sie im Röntgenogramm einige Interferenzen von δ. Es mag sein, daß bei der Rekristallisation der Pulver etwas Zink ausgedampft ist und so eine geringe Konzentrationsverschiebung verursacht hat, eine Erscheinung, die wir allerdings nur selten beobachteten. Das Röntgenogramm von ξ_1 weist auf eine komplizierte Struktur hin, wobei eine Verwandtschaft zu den *Hume-Rothery*-γ-Phasen bereits erkennbar wird.

Im Gebiete zwischen rund 60 und 76 At.-% Zn bestehen die Kristallarten: $\beta_1 + \gamma_1$ bzw. $\xi_1 + \gamma_1$ nebeneinander. Von diesen Konzentrationen an nach Zink zu läßt sich bei Normaldruck eine thermische Analyse durchführen, deren Resultate Tabelle 3 vermittelt. Das Gefüge einer Legierung mit 68,6 At.-% Zn, das $\beta_1 + \gamma_1$ enthält, zeigt Abb. 6. In den β_1-Kristallen sieht man deutlich die peritektischen Kerne (δ). Das Eutektikum mit der anschließenden γ_1-Phase ist besonders gut im Gefügebild 7 sichtbar. Die eutektische Temperatur der Reaktion: $S = \beta_1 + \gamma_1$ liegt bei 845° C.

Tabelle 3. Ergebnisse der thermischen Analyse von Pd—Zn-Legierungen (Normaldruck).

Zusammensetzung in At.-% Zn	Knickpunkt in °C	Haltepunkt in °C
68,6	845	
70,5	845	
73,5	855	
77,3	890	
84,6	860	
87,6	820	
88,4	800	
91,0	760	
94,0	705	420
96,5		420

Die Phasen γ_1 und γ. Analog wie beim System Palladium—Kadmium treten auch hier zwei strukturell etwas verschiedene *Hume-Rothery*-γ-Phasen auf, die sich z. B. im Gefüge bereits dadurch unterscheiden, daß die γ_1-Kristallart typische Spannungsrisse zeigt (Abb. 8), während bei der γ-Phase diese Erscheinung fehlt. Die erstgenannte scheint, wenn auch nur wenig, so doch etwas verwickelter aufgebaut zu sein. Das Diagramm von γ stimmt weitgehend mit den Pulveraufnahmen der üblichen *Hume-Rothery*-γ-Phasen überein. Das Gitter von γ ist auch besser durchgebildet als jenes von γ_1, obwohl das Pulver von γ_1 noch länger rekristallisiert wurde. Besonders die Interferenz bei $\sin^2 \Theta$ etwa 900 ist merklich diffus. Als Gitterkonstante einer Legierung mit 81,6 At.-% Zn (400° C 9 Tage geglüht und rekrist.), die nur γ enthält, finden wir: $a_w = 9{,}09_3\, k\, X \cdot E$. Auf eine Wiedergabe der Auswertung wird verzichtet.

An die γ-Phase schließt weiter ein Zweiphasenfeld: $\gamma + \eta$ an, das sich von 85 bis 93 At.-% Zn erstreckt. Für die Legierungen mit 87,6,

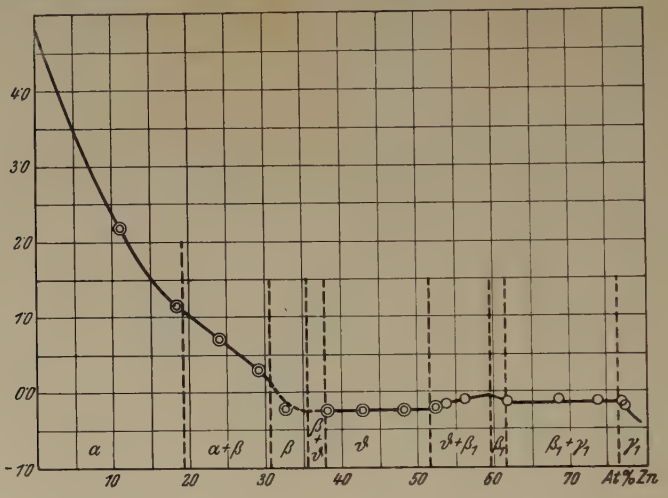


Abb. 9. Ergebnis der magnetischen Messungen im Bereich von 0 bis 60 At.-% Zink. ⊙ Proben bei 750° C geglüht, ○ Proben bei 850° C geglüht.

88,4 und 91,0 At.-% Zn ergeben sich ebenfalls Haltepunkte nahe von 420° C (in Tabelle 3 nicht aufgenommen), so daß die beiden peritektischen Reaktionen: $S + \gamma = \eta$ und $S + \eta =$ Zn—Mk. praktisch zusammenfallen. Die Existenz von η wurde im Gefüge röntgenographisch und auch eindeutig mit Hilfe magnetischer Messungen nachgewiesen. Der homogene Bereich der η-Phase wurde aber nicht genau ermittelt.

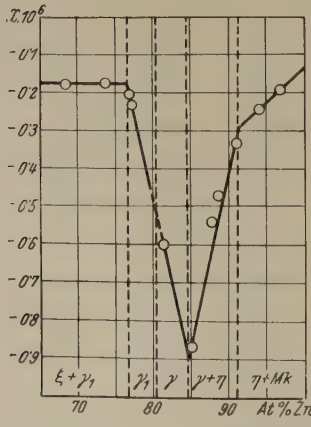


Abb. 10. Ergebnis der magnetischen Messungen im Bereich der γ-Phasen. (Proben bei 400° C geglüht).

Die η-Phase liegt bei etwa 92,5 At.-% Zn und unterscheidet sich strukturell vom Zink-Mischkristall dadurch, daß das Achsenverhältnis der hexagonalen dichten Packung c/a bei 1,55 liegt. Da es sich nicht um einen reinen A 3-Typ handelt, wird die genaue Auswertung später gegeben.

Die *Suszeptibilitätsmessungen* bei 650 bzw. 750° C (Abb. 9) fügen sich bestens in das aufgestellte Diagramm ein. Der Paramagnetismus von Palladium wird durch Zink stark erniedrigt, ähnlich wie dies beim System Pd—Cd auch der Fall ist. Die β- sowie die β_1-Phase sind bereits schwach diamagnetisch, die Kristallarten δ und η weisen einen merklichen Diamagnetismus auf. Ähnlich stark diamagnetisch sind auch die Phasen ξ

und ξ_1. Der kräftige anomale Diamagnetismus der γ-Phasen konnte vollauf bestätigt werden[6] (Abb. 10) und es zeigte sich, daß das Minimum wieder auf der Seite des Metametalles liegt, eine Erscheinung, die eng mit der Auffüllung der *Brillouin*-Zonen derartiger elektronischer Verbindungen zusammenhängt. In den heterogenen Gebieten ist der Verlauf der Suszeptibilitäten — wie zu erwarten — in erster Näherung additiv. Einer gesonderten Erörterung bedürfen die Verhältnisse bei etwa 60 At.-% Zn, bei welcher Konzentration, wie schon früher berichtet wurde, außerordentlich stark paramagnetische Proben erhalten wurden, die bereits an Ferromagnetika erinnern. Bei ganz kleinen Einwaagen gelang es wohl ein χ-1/H-Diagramm aufzunehmen, das für Legierungen mit 57,6 bzw. 65,5 At.-% Pd allerdings zu recht niedrigen $\chi \cdot 10^6$-Werten (+ 3,0 bzw. + 2,5) führt. Diese Anomalien treten allerdings nur bei Verwendung von handelsüblichem Palladium auf; für die Besonderheit dieses sehr starken Paramagnetismus spricht die Tatsache, wonach sich die magnetischen Eigenschaften (Werte) im übrigen Konzentrationsgebiete des Systems nicht ändern, gleichgültig, ob man oben genanntes Palladium oder sehr reines Pd benutzt. Der starke Paramagnetismus wird sowohl an bei 400° C geglühten Proben beobachtet wie auch an Legierungen, die bei 650° C getempert wurden.

Zusammenfassung.

Das System Palladium—Zink wurde mit Hilfe röntgenographischer, mikroskopischer, thermoanalytischer sowie magnetischer Messungen bzw. Beobachtungen in großen Zügen ermittelt.

Neben dem Pd-Mischkristall, der bei 750° C bis 19 At.-% Zn löst und dem Zn-Mk. konnten acht intermediäre Kristallarten nachgewiesen werden. Die δ-Phase PdZn (L 1_0-Typ) besitzt einen großen, nach Palladium hin ausgedehnten homogenen Bereich. Die beiden Phasen β und β_1 sind jeweils kubisch raumzentriert (B 2-Typ mit teilweise statistischer Verteilung) und nur bei Temperaturen über rund 600° C beständig. Die entsprechenden Tieftemperatur-Kristallarten haben etwa gleiche Zusammensetzung (Pd_2Zn bzw. Pd_2Zn_3) und kristallisieren in weniger symmetrischen Gittern. Die Gitterkonstanten und ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung werden für die eindeutig bestimmten Strukturen angegeben. Außer der bekannten *Hume-Rothery*-γ-Phase findet man noch eine dazu verwandte Kristallart γ_1, die strukturell etwas komplizierter aufgebaut ist und mit β_1 ein Eutektikum bei 845° C bildet. Schließlich besteht noch eine dem A 3-Typ strukturell nahestehende Phase η bei ungefähr 92,5 At.-% Zn ($PdZn_{12}$).

[6] *H. Nowotny* und *H. Bittner*, Mh. Chem. **81**, 887 (1950).

Die Wirkung von Allylverbindungen in vitro auf die Gewebsatmung.

Von

L. Benda, A. Locker und **E. Rissel.**

Aus der 1. Medizinischen Klinik der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Okt. 1951.)

Von den Allylverbindungen ist seit langem eine hemmende Wirkung auf energieliefernde Reaktionen der Zelle bekannt. So ist die Hefegärung unter dem Einfluß von Allylsenföl stark vermindert[1–4]; die Atmung der Hefe ist noch empfindlicher und wird schon durch Konzentrationen gehemmt, die ohne Einfluß auf die anaerobe Gärung sind[3, 4], bzw. bei der aeroben Gärung sogar eine scheinbare Förderung hervorrufen[5]. Ähnliche Wirkung zeigen an der Hefe hinsichtlich Atmung und Gärung Allylformiat und Allylamin[6]. An tierischen Zellen und Geweben wurde durch Allylformiat Hemmung des Sauerstoffverbrauches von Seeigeleiern[7] und Froschhaut[6], durch Allylsenföl Hemmung der Atmung von Protozoen[8] und Froschmuskel[9] hervorgerufen. An Warmblütergeweben wurde die Wirkung von Allylverbindungen in vitro noch nicht untersucht, wohl aber im Zusammenhang mit dem Problem der sogenannten „Serösen Entzündung" in vivo der Einfluß von Allylformiat auf die Atmung der Leber studiert. Dabei wurde nicht nur Hemmung

---

[1] *Fontenelle*, zit. nach *Beilsteins* Handbuch, Bd. IV, S. 217. 1922.
[2] *Bacq, Goffart* und *Angenot*, Bull. Acad. roy. Méd. Belgique **1940**, 225.
[3] *Bacq*, Enzymologia **10**, 48 (1941).
[4] *Massart* und *Peeters*, Acta Biol. Belg. **1**, 42 (1941).
[5] *Meier*, Arch. exp. Path. (D.) **122**, 129 (1927).
[6] *Fleckenstein*, Arch. exp. Path. (D.) **203**, 151 (1944).
[7] *Brock, Druckrey* und *Herken*, Arch. exp. Path. (D.) **193**, 679 (1939).
[8] *Finley* und *Tracey*, Anatom. Rec. **105**, 502 (1949).
[9] *Fleckenstein, Brose, Canis* und *Förderer*, Arch. exp. Path. (D.) **209**, 235 (1950).

konstatiert[10–12], die nach mittleren und hohen Dosen konform mit deutlichen morphologischen Veränderungen auftrat, sondern nach niederen Dosen unmittelbar sowie als Folgeerscheinung nach vorangegangener nicht zu starker Atmungshemmung und bei durch das Lösungsmittel verzögerter Resorption hoher Dosen stellte sich eine Steigerung der Gewebsatmung ein[12], welche einige Wochen anhielt. Es erhebt sich die Frage, ob auch in vitro durch genügende Variation der Konzentrationen eine Steigerung der Atmung tierischer Gewebe erzielt werden kann.

Material und Methode.

Zur Verwendung gelangten Meerschweinchen von zirka 200 bis 300 g Gewicht nach 48 Stdn. langem Hungern. Tötung der Tiere durch Nackenschlag und Entblutung, Herstellung von Schnitten der Leber und in einer Versuchsreihe auch der Niere. Direkte Methode nach *Warburg*[13]: m/40 Krebs-Phosphatringer pH 7,4, ohne (KPR) und mit 0,2% Glukose (KPRG) sowie bikarbonatarme Krebs-Ringerlösung (bKR) ohne Glukose. In besonderen Versuchsreihen diente als Substrat für die Leberatmung 0,16 m Na-Pyruvat, für die Nierenatmung 5×10^{-3} m Cholin-Chlorid. Beatmung mit Sauerstoff, Versuchsdauer $1^1/_2$ bis 3 Stdn., Mittelwert des Q_{O_2} über $1^1/_2$ Stdn. zur Bestimmung der Abweichung gegenüber dem Normalwert herangezogen. Die untersuchten Substanzen sind *Allylalkohol* (AA), *Allylformiat* (AF) und *Allylsenföl* (AS, 0,1 m frisch hergestellte Stammemulsion) im Konzentrationsbereich von 5×10^{-2} bis 10^{-7} m Endkonzentration. Zusatz erfolgte vor Versuchsbeginn, so daß die Organschnitte bis zu Beginn der Atmungsmessung während der Zeit der Durchströmung und des Temperaturausgleiches schon zirka 15 bis 20 Min. in der Giftlösung waren. Die höheren Konzentrationen von AF (pH von 0,1 m 2,26) wurden vor der Untersuchung neutralisiert, das pH von AA und AS liegt im verwendeten Bereich nahe dem Neutralpunkt. Beziehung auf Anfangstrockengewicht, Messung der Atmung und Bestimmung des *RQ* (in KPR und KPRG). Einige Versuche wurden nach der indirekten Methode[13] mit Krebs-Bikarbonatringer (KBR) als Medium und einem Gasgemisch von 5% CO_2/95% O_2 ausgeführt. Gesamtzahl der Einzelversuche: 239.

Ergebnisse.

Die Normalwerte des Q_{O_2} der Meerschweinchenleber in KPR und KPRG (Durchschnitt von $1^1/_2$ Stdn.) sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Im glukosefreien Medium verbrennt die Hungerleber nur Fett ($Q_{KH} = 0$), in KPRG wird durch Verbrennung der Glukose die Atmung erhöht; aus dem *RQ* von 0,72 errechnet sich ein Q_{KH} von 1,16. Dieser übersteigt die Differenz von 0,59 zwischen den beiden Q_{O_2}, so daß die Fettoxydation eingeschränkt wird (Q_F: 2,15, das heißt 79% von 2,72). Dies steht in

[10] *Kaunitz* und *Selzer*, Z. ges. exp. Med. **100**, 764 (1937).
[11] *Rissel* und *Schaller*, Z. ges. exp. Med. **113**, 483 (1944).
[12] *Benda*, *Locker* und *Rissel*, Z. ges. exp. Med. **117**, 519 (1951).
[13] *Warburg*, Stoffwechsel der Tumoren. Berlin. 1926.

Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei der Hungerleber der Ratte[14, 15] und hat seine Ursache im Konkurrieren von KH und Fett um den vorhandenen Sauerstoff[16]. In bKR beträgt der Q_{O_2} 3,43, in bKR plus Na-Pyruvat 4,03; der Q_{O_2} der Niere in bKR 8,78, in bKR mit Cholin 10,92. Für die Leberatmung läßt sich bei allen drei Substanzen in den hemmenden Konzentrationen eine Signifikanz von $P = 0{,}01$ bei $n =$ um 20 errechnen. In den niederen Konzentrationsbereichen besteht für die nahe dem Normalwert liegenden Durchschnittswerte keine Signifikanz.

Tabelle 1. Atmung und *RQ* der Meerschweinchenleber nach 48 Stdn. Hungern unter dem Einfluß von AA, AF und AS im Phosphatmedium (Durchschnittswerte). Die *RQ*-Bestimmung in AS ist infolge der Absorption von AS in höheren Konzentrationen durch das KOH-Filterpapier etwas unsicher.

Substanz	Medium		Molare Konzentrationen					
			5×10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
AA	KPR	Q_{O_2}	1,8	1,97	2,02	2,20	2,44	2,91
		RQ	0,36	0,49	0,65	0,61	0,67	0,75
		Q_{KH}	—	—	0,38	0,20	0,56	1,22
	KPRG	Q_{O_2}	2,07	2,07	2,58	3,04	3,66	4,28
		RQ	0,52	0,52	0,78	0,93	0,93	0,68
		Q_{KH}	—	—	1,26	2,55	3,09	1,10
AF	KPR	Q_{O_2}	1,72	1,83	1,96	2,23	2,91	3,14
	KPRG	Q_{O_2}	—	1,25	1,93	2,66	2,73	3,70
		RQ	—	0,25	0,58	0,55	0,68	0,88
		Q_{KH}	—	0	0	0	0,69	2,66
AS	KPR	Q_{O_2}	1,76	2,13	2,24	2,57	2,68	2,64
		RQ	—	0,63	0,65	0,82	—	—
		Q_{KH}	—	0,30	0,41	1,52	—	—
	KPRG	Q_{O_2}	0,9	1,47	1,52	2,45	—	—
		RQ	(1,14)	0,53	0,66	0,68	—	—
		Q_{KH}	—	0	0,32	0,63	—	—
Normal	KPR	Q_{O_2}	2,72					
		RQ	0,53					
		Q_{KH}	0					
	KPRG	Q_{O_2}	3,31					
		RQ	0,72					
		Q_{KH}	1,16					

Q_{O_2} und *RQ* nach AA, AF und AS in KPR und KPRG sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Sie lassen, wie auch die Atmungsgrößen in bKR, eine gute lineare Beziehung zwischen dem prozentuellen Ausmaß des O_2-Verbrauches und den molaren Konzentrationen erkennen (Abb. 1a,

[14] *Wetzel* und *v. Zitzewitz*, Arch. exp. Path. (D.) **195**, 52 (1940).
[15] *Wetzel*, Arch. exp. Path. (D.) **202**, 518 (1943).
[16] *Szomogyi*, Ann. Rev. Biochem. **11**, 228 (1942).

2a, 3a). Nur die Leberatmung in AS bei KPR und die Nierenatmung in AS bei bKR plus Cholin machen eine Ausnahme. Es zeigt sich, daß die Hemmung in substratfreier Ringerlösung geringer ist, in substrathältiger, und zwar mit Glukose bei AA, mit Pyruvat bei AF und AS und mit Cholin bei AS dagegen stärker, so daß die Konzentrations-Wirkungskurven hier einen steileren Verlauf zeigen und den Normalwert früher, das heißt bei höheren Konzentrationen erreichen bzw. über-

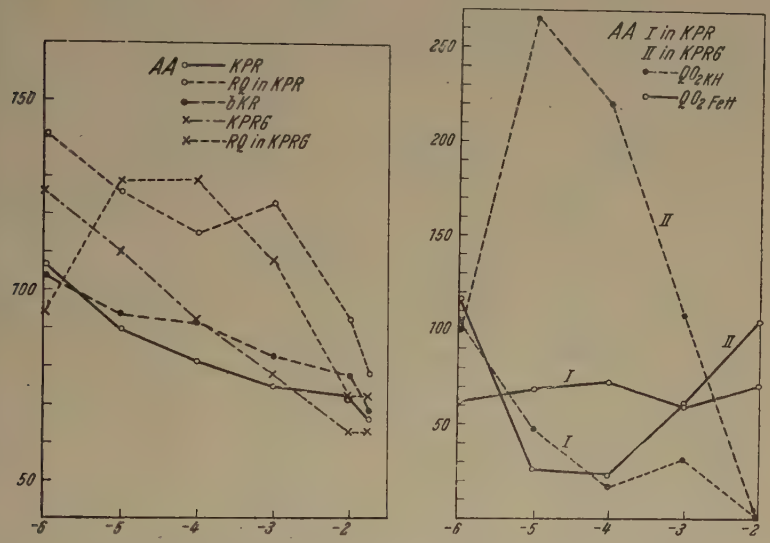


Abb. 1 a, b. Wirkung von Allylalkohol auf Atmung und RQ. Ordinate: Prozent Normalatmung (QO_2) oder Normal-QO_2—KH bzw. Normal-QO_2—Fett. Abszisse: log. molare Konzentration.

schreiten. Auch der *RQ*, welcher bei höheren Konzentrationen Hemmung und bei niederen Steigerung erfährt, läßt eine deutliche Konzentrations-Wirkungsbeziehung erkennen.

Wiewohl die Steigerung der Atmung infolge der zu starken Streuung der Einzelwerte im Durchschnitt nicht gesichert ist, läßt der Vergleich mit dem Normalwert derselben Leber (Tabelle 2) im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-4} m und 10^{-6} m erkennen, daß durch AA bei 10^{-5} m eine Steigerung von etwa 13% und durch AF bei 10^{-4} m eine Erhöhung von 20% und bei 10^{-5} m von 21% hervorgerufen wird. AS bewirkt nur in Pyruvat Steigerung. Für das Höchstausmaß der Atmungsförderung durch AA 10^{-5} m aus Tabelle 2 (4,36 gegenüber 3,27) und dem höchsten *RQ*-Einzelwert im gleichen Bereich (0,67 in KPR), unter der Annahme, daß der *RQ* in bKR nicht wesentlich von dem in KPR differiert, ergibt sich ein Q_{KH} von 1,01 gegenüber dem Atmungsanstieg von 1,09, also eine gute Entsprechung. Für den höchsten AF-Wert (in bKR bei 10^{-4} m

Tabelle 2. Vergleich der beeinflußten Leberatmung mit der Atmung der jeweiligen Normalleber. Zahl in Klammern = Versuchsanzahl. (Nur die Werte des steigernden Konzentrationsbereichs angegeben.)

Medium	Normal-Q_{O_2}	Substanz	Molare Konz.	Q_{O_2} plus Substanz	% Aktivität
KPR	2,24 (2)	AS	10^{-4}	2,24 (2)	100
			10^{-5}	2,41 (2)	107,5
			10^{-6}	2,26 (2)	101
KPR	2,75 (3)	AS	10^{-4}	2,85 (2)	103,5
			10^{-5}	2,93 (2)	106,5
			10^{-6}	3,01 (2)	109,5
KPR	3,35 (3)	AF	10^{-4}	3,89 (2)	116
			10^{-5}	3,94 (2)	117,5
KPR	1,51 (3)	AF	10^{-4}	1,70 (2)	113
			10^{-5}	2,06 (2)	136,5
KPR	3,30 (3)	AF	10^{-5}	3,21 (2)	97,5
			10^{-6}	3,17 (1)	96
			10^{-7}	3,09 (2)	93,5
KPR	2,22 (1)	AA	10^{-4}	1,85 (1)	83,5
KPR	2,37 (1)	AA	10^{-4}	2,44 (1)	103
		AS	10^{-4}	2,65 (1)	112
KPR	2,95 (1)	AA	10^{-4}	2,97 (1)	100
		AF	10^{-4}	2,99 (1)	101
KPRG	3,16 (1)	AA	10^{-4}	3,04 (2)	96,5
bKR	3,56 (2)	AF	10^{-5}	3,90 (1)	109,5
			10^{-6}	3,88 (2)	109
		AA	10^{-6}	3,90 (1)	109,5
bKR	3,04 (1)	AA	10^{-5}	2,74 (3)	90
			10^{-6}	2,68 (3)	88
bKR	3,02 (2)	AF	10^{-4}	4,52 (2)	150
			10^{-5}	4,31 (2)	143
bKR	3,67 (2)	AS	5×10^{-5}	3,59 (2)	98
			$7{,}5 \times 10^{-5}$	3,45 (2)	94
			3×10^{-5}	3,60 (1)	98
bKR	2,81 (3)	AA	10^{-4}	2,29 (5)	81,5
			10^{-5}	3,26 (3)	116
bKR	3,27 (2)	AA	10^{-4}	3,75 (2)	115
			10^{-5}	4,36 (2)	133
bKR	2,71 (2)	AF	10^{-5}	3,38 (2)	125
			10^{-6}	3,20 (2)	118
KbR plus Pyruvat	4,03 (2)	AS	10^{-4}	4,70 (2)	117
			10^{-5}	4,50 (2)	112

4,52 gegenüber 3,02) läßt sich nicht aussagen, ob Zusatzatmung und Q_{KH} übereinstimmen, da der *RQ* nur in KPRG gemessen wurde.

Aus den *RQ*-Werten läßt sich ableiten, daß bei AA in KPR bereits bei 10^{-3} m nur mehr 81,5% der Gesamtverbrennungen durch Fettoxydation bestritten wird, weil ein Q_{KH} von 0,38 auftritt. Der KH-Anteil

nimmt mit abfallenden Konzentrationen zu; der Q_{KH} erreicht bei 10^{-5} m AA 1,22, was 105% des optimalen Q_{KH}, wie er im Glukosemedium aufscheint, ausmacht (siehe Abb. 1b). In KPRG tritt durch AA schon bei 10^{-3} m eine Förderung der KH-Verbrennung ein, welche hier bereits 49% der Gesamtoxydation ausmacht gegenüber 35% der unbehandelten Leber in KPRG, bei 10^{-5} m erreicht der $Q_{O_2 \cdot KH}$ seine maximale Steigerung (66%), der Q_{Fett} beträgt nur noch 0,57 (76,6% Hemmung); bei 10^{-6} m werden wieder Normalbeträge erreicht (Abb. 1b). Bei AF ist O_2-Ver-

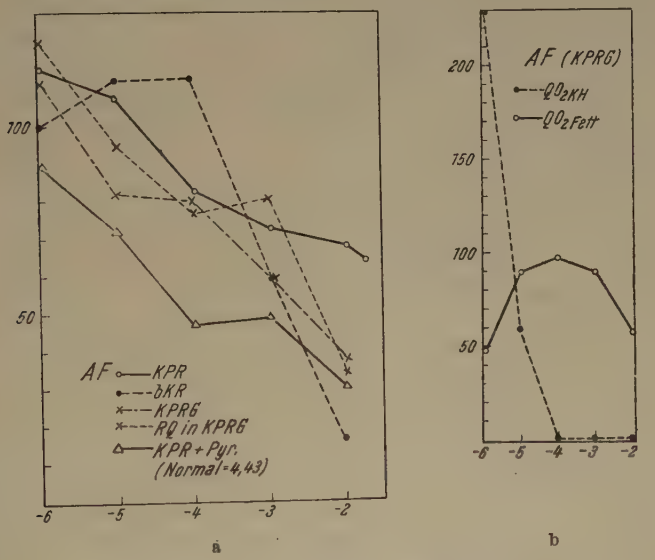
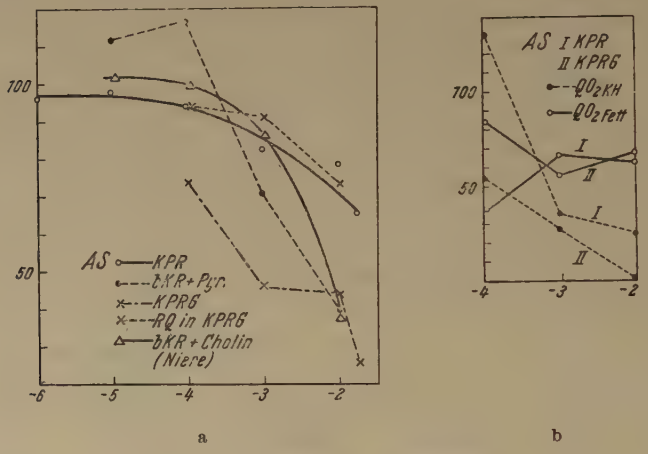


Abb. 2a, b. Wirkung von Allylformiat.

brauch und *RQ* in KPRG bis 10^{-5} m etwa in gleichem Ausmaß gehemmt, so daß die Atmung allein auf Fettoxydation zurückgeht. Der Q_{Fett} ist nur bei 10^{-2} m 42% gehemmt, sonst bis 10^{-5} m normal. Der *RQ* von 0,68 bei 10^{-5} m geht auf einen gleichzeitigen Q_{KH} von 0,69 zurück, was besagt, daß die Verbrennung der exogenen KH im Glukosemedium hier noch 59,5% gehemmt ist. Erst bei 10^{-6} m ist der Q_{KH} über 100% erhöht und die Fettoxydation dadurch zu 52% eingeschränkt (Abb. 2b). Bei AS in KPR tritt schon bei 10^{-2} m ein Q_{KH} von 0,30 auf, dieser nimmt bei abfallenden Konzentrationen zu und beträgt bei 10^{-4} m 1,52. Entsprechend erscheint die Fettoxydation zunehmend von zirka 20 bis 60% zurückgedrängt. In KPRG ist bei 10^{-2} m eine Hemmung der Fettverbrennung von 31,5% erkennbar, der exogene Zucker hat auf die Atmung keinen Einfluß; bei 10^{-3} m erscheint ein Q_{KH} von 0,32, bei

10^{-4} m von 0,63, wodurch der Fettverbrauch, der an sich wohl nicht mehr direkt gehemmt ist, vermindert wird (Abb. 3b).

Die Versuchsanzahl in KBR ist zu gering, um hier eindeutige Aktivitäts-Konzentrationsbeziehungen zutage treten zu lassen, er ergibt sich aber (Tabelle 3), daß unter dem Einfluß von Allylverbindungen (es wurde nur AA untersucht) die aerobe Glykolyse anscheinend ansteigt.



a b

Abb. 3 a, b. Wirkung von Allylsenföl.

Tabelle 3. Versuche in KBR. Der Berechnung der aeroben Glykolyse $\left(Q_A^{O_2}\right)$ ist der in KPR ermittelte *RQ* zugrunde gelegt. Zahl in Klammer = Versuchsanzahl.

	Q_{O_2}	Q_{CO_2}	γ	*RQ*	$Q_A^{O_2}$
Normal (3)	5,16	4,12	0,80	0,53	1,39
AA 10^{-3} m (2)..	5,55	5,45	0,98	0,43	3,06
AA 10^{-4} m (4)..	4,62	5,48	1,18	0,46	3,35

Diskussion.

Der zunächst auffälligste Befund ist, daß auch durch hohe Konzentrationen (10^{-2} m) von den untersuchten Substanzen im Phosphatmedium eine nur geringe, im wesentlichen 50% nicht überschreitende Hemmung hervorgerufen wird, während die bei der Hefe für die Atmung noch wirksamen Konzentrationen bei AS 1 : 60000[4] und bei AF 1 : 8000[6] sind und auch die Froschmuskelatmung noch durch 1 : 200000 AS gehemmt wird[9]. Die Ursache dafür könnte im unterschiedlichen Verhalten von Zellsuspensionen und relativ großen Gewebsschnitten liegen sowie in einer artspezifischen Reaktionsweise. Die Umrechnung der Konzen-

tration von 10^{-2} m AF würde — bei Molgewicht von 86 und einer Feucht-/Trockengewichtsrelation von zirka 3,5 — 300 mg/100 g Körpergewicht ergeben, bei welcher Dosis in wenigen Minuten Tod des Versuchstieres und 100% Atmungshemmung zu erwarten wäre. Erst bei 10^{-4} m, welches 3 mg AF/100 g Körpergewicht entspricht, kommen wir in die Größenordnung, wo nach in vivo-Beeinflussung nicht tödliche Atmungshemmung der Leber festgestellt wird. Sie beträgt für Rattenleber[12] nach 5 mg/100 g 50% in Bikarbonat-Ringer, jedoch nur zirka 10% in PR ohne Glukose, was dem Ausmaß der hier festgestellten Atmungsgröße entspricht. Nach der in vivo-Beeinflussung der Gewebsatmung war es charakteristisch, daß die prozentuellen Abweichungen im Phosphatringer stets kleiner als in Bikarbonat-Ringer gefunden wurden[12], wofür das Fehlen von Bikarbonat im Medium verantwortlich gemacht wird[17]. Es ist durchaus möglich, daß dies in gleicher Weise für in vitro-Beeinflussung gilt. Aus diesem Grunde wurden auch Untersuchungen in bKR durchgeführt und durch AF tatsächlich in dieser Suspensionsflüssigkeit, zum Unterschied von AA, stärkere Hemmung hervorgerufen, die bei 10^{-2} m 80% beträgt. Die Abweichungen entsprechen aber auch dann nicht der nach in vivo-Wirkung zu erwartenden Größenordnung. Wenn man bei kurzdauernden Versuchen das Fehlen der Kohlensäure als bestimmenden Faktor der Gewebsatmung vernachlässigt[18] und die allenfalls speziesverschiedenen Reaktionsmöglichkeiten nicht zu hoch einschätzt, wird man annehmen müssen, daß Beeinflussung des Zellstoffwechsels in vitro und in vivo im allgemeinen nicht konform geht. Unterschiede wurden z. B. bei der Atmung der Rattenhaut nach Thalliumvergiftung und nach Thalliumazetat in vitro gefunden[19].

Trotzdem kann der Wirkungsmechanismus Ähnlichkeiten aufweisen. Es findet sich nämlich eine Erhöhung des *RQ* auch bei der endogenen und exogenen Atmung nach in vivo-Wirkung auf die Zellatmung, z. B. nach Diphtherietoxin[20] und Hypoxie[21]. Bei AF wurde sie (in mittlerer Dosierung) anscheinend wegen zusätzlicher schädigender Wirkung der Phosphatringerlösung auf das durch die Vergiftung veränderte Gewebe nicht gefunden. Die Erhöhung des *RQ* im endogenen Stoffwechsel bedeutet Verbrennung mobilisierten Substrates (KH), welche, wie das berechnete Beispiel von AA 10^{-4} m in bKR zeigt und wie es auch aus Tabelle 1 für AA 10^{-6} m ersichtlich ist, der Atmungserhöhung konform geht. Aber auch in den Fällen, wo in KPR ein Q_{KH} aufscheint, ohne

[17] *Warren*, J. biol. Chemistry **156**, 559 (1944).
[18] *Laser*, Biochemic. J. **36**, 319 (1942).
[19] *Thyresson*, Acta Dermato-Venerol. **30**, 417 (1950).
[20] *Benda, Locker* und *Rissel*, Z. ges. exp. Med. **117**, 559 (1951).
[21] *Benda, Locker, Reisetbauer* und *Rissel* (im Erscheinen).

daß Gesamtsteigerung der Atmung resultiert, wie bei AA von 10^{-3} m bis 10^{-5} m und bei AS von 10^{-2} m bis 10^{-4} m, muß zelleigenes KH unter dem Einfluß der untersuchten Substanzen den energieliefernden Reaktionen zur Verfügung gestellt worden sein. Demgegenüber wird durch dieselben Konzentrationen, welche Mobilisation endogener Glukose bewirken, die Veratmung exogenen Zuckers gehemmt, durch AS 10^{-4} m 45,5%, durch AF bei 10^{-4} m sogar noch 100%, bei 10^{-5} m 40%. Erst durch AF 10^{-6} m wird eine ähnliche Förderung der Utilisation der vom Medium zugeführten Dextrose bewirkt, wie sie auch bei AA 10^{-4} m und 10^{-5} m vorliegt. Die Allylverbindungen wirken daher in vitro in höheren Konzentrationen direkt hemmend auf die Fettverbrennung ein (AF 10^{-2} m in KPR, AS 10^{-2} m in KPRG) oder direkt hemmend auf die Verbrennung exogenen KH. In niederen Konzentrationen fördern sie die Verbrennung endogenen Zuckers, in stärkerer Verdünnung auch der exogenen Glukose, wobei es zu Gesamtzunahme der Atmung kommen kann. Die Oxydation des zelleigenen Fettes wird nicht gesteigert. Die ausgelöste oder geförderte KH-Oxydation schränkt dann den Fettanteil an der Gesamtverbrennung in gleicher Weise ein, wie es bei der Verwertung des zugeführten Zuckers durch die unbeeinflußte Hungerleber geschieht. Der Befund, daß dieselben Konzentrationen, welche endogenes KH mobilisieren, exogene Glukoseutilisation hemmen, ließe an verschiedene Angriffspunkte im KH-Abbau denken, bedarf aber wohl einer gesonderten Bearbeitung.

In der Hemmwirkung auf O_2-Verbrauch und Fettverbrennung verhalten sich also die untersuchten Substanzen gleichartig; fördernd ist am stärksten AA wirksam, welches auch zum Unterschied gegenüber den beiden anderen Stoffen exogenen KH-Verbrauch nicht hemmt. AF ist ihm ähnlich, hat aber stärkere Hemmwirkung auf letzteren.

Für die Steigerung kann vielleicht auch ein gewisser „spezifischer" Substratverbrauch maßgeblich sein. N-Senföle, welche in vitro die endogene Atmung und eine Anzahl von Substratveratmungen sämtlicher untersuchten Gewebe hemmen[22], wobei z. B. Methyl-bis-(β-chloräthyl)-amin (MBA) sich hinsichtlich der Nierenatmung in Pyruvat um eine Zehnerpotenz in der Konzentration toxischer als AS erweist, steigern die Oxydation von d,l-Alanin durch Nierengewebe[23].

Zusammenfassung.

1. Nach Einwirkung von Allylalkohol, Allylformiat und Allylsenföl in vitro auf die Atmung von Leber (und Niere) hungernder Meerschweinchen wird eine im allgemeinen lineare Konzentrations-Wirkungsbeziehung

[22] *Gilman* und *Philips*, Science (New York) **103**, 409 (1946).

[23] *Barron*, *Bartlett*, *Miller*, *Meyer* und *Seegmiller*, J. exp. Med. **87**, 503 (1948).

festgestellt. Die bei hohen Konzentrationen auftretende Hemmung überschreitet im Phosphatpuffer nicht 50%; bei niederen Konzentrationen von Allylalkohol und Allylformiat tritt eine im Einzelversuch deutlicher als im Durchschnittswert aufscheinende Atmungssteigerung ein.

2. Die gleichzeitige Zunahme des *RQ* deutet auf Verbrennung von Kohlehydrat hin, welches entweder in der Leberzelle selbst mobilisiert oder vom exogenen Medium zur Verfügung gestellt wird. Diese Kohlehydratverbrennung ist in niederen Konzentrationen für die Steigerung der Gesamtatmung verantwortlich.

3. Die gleichen Konzentrationen, welche endogenes Kohlehydrat verfügbar machen, hemmen die Verwertung exogenen Zuckers.

Über die Reaktionen von Ferro- und Ferriionen mit Wasserstoffsuperoxyd.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 26. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Nov. 1951.)

Unter obigem Titel[1] erschien kürzlich eine sehr eingehende Publikationenfolge von *W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George* und *K. R. Hargrave.* Zu dem gleichen Gegenstande hatte ich selbst vorausgehend eine ausführliche Studie[2] veröffentlicht[3], in der ich unter anderem nachgewiesen habe, daß die, wie die Autoren anzunehmen scheinen, „hitherto generally accepted" Reaktion von HO_2 mit Wasserstoffsuperoxyd innerhalb des obwaltenden Mechanismus keine Rolle spielen kann; ich zeigte, daß der bis dahin in der Tat allgemein angenommene Mechanismus, wie ihn *F. Haber* und *J. Weiß*[4] für dieses System aufgestellt haben,

---

[1] „Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide" by *W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George* and *K. R. Hargrave*, Part I, Trans. Faraday Soc. **47**, 462 (1951), im folgenden mit (A) bezeichnet; Part II, ebenda **47**, 591 (1951), im folgenden mit (B) bezeichnet.

[2] *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 457 (1948); im folgenden mit (I) bezeichnet.

[3] Vgl. ferner *E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 77 (1949); im folgenden mit (II) bezeichnet; ferner *E. Abel*, ebenda **81**, 685 (1950), im folgenden mit (III) bezeichnet.

[4] *F. Haber* und *J. Weiß*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **861**, 332 (1934). — An dem in dieser Publikation enthaltenen unrichtigen Ansatz, demzufolge die in Rede stehende H_2O_2-Katalyse eine über die Reaktionslinien

$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$$

$$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH$$

laufende Kettenreaktion wäre, was sie in Wirklichkeit nicht ist [siehe etwa (III), 688, Anm. 16], hält *J. Weiß* überraschenderweise fest [Exper. **7**, 135 (1951)], meine ihm wohlbekannte Publikation (I) abermals [S. (II) 776, Anm. 2] in keiner Weise beachtend; ich verdanke Kollegen *Barb* den Hinweis auf diesen Sachverhalt.

nicht richtig sei. Nachträglich[5] sind *Barb, Baxendale, George* und *Hargrave* zu der gleichen Folgerung gelangt.

Abgesehen zunächst von jeder kinetischen Formulierung kann doch wohl ausgesagt werden, daß es bei Reaktionen von Wasserstoffsuperoxyd mit Eisensalzen im Umfange des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds bruttogemäß zu zeitlich andauernder, praktisch reiner Wasserstoffsuperoxydkatalyse kommt, also zu zeitlich andauernder Reaktion

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2,$$

was gleichbedeutend ist mit zeitlich andauerndem Bestand der Differentialgleichung

$$\pm\left(\frac{d\,(Fe^{3+})}{dt}\right)_t = \mp\left(\frac{d\,(Fe^{2+})}{dt}\right)_t = 0.$$

Wie ich in meiner Publikation (I) gezeigt habe, ist diese Voraussetzung erfüllt — und zwar, wie ich glaube, ausschließlich erfüllbar — im Wege automatischer Einstellung in zeitlich andauernden stationären Zustand seitens der Bruttoreaktionen

$$2\,Fe^{2+} + H_2O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,H_2O \qquad (1)^6$$

und

$$2\,Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ + O_2, \qquad (2)$$

bzw. seitens ihrer geschwindigkeitbestimmenden Anteile

$$k_0{}^7; \quad Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^- + Fe^{3+} \qquad (0)^8 \ (= 1a)^6$$

$$k_i; \quad Fe^{3+} + HO_2{}^- \rightarrow HO_2 + Fe^{2+}, \qquad (i)^9 \ (= 2a)$$

deren obwaltende Kinetik[10] die Voraussetzung für H_2O_2-Katalyse schafft: *Unabhängigkeit des sich einstellenden stationären Zustandes von der H_2O_2-Konzentration.*

---

[5] *W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George* und *K. R. Hargrave*, Nature (London) **163**, 692 (1949).

[6] Meine Bezeichnungen in (I).

[7] Die beigesetzten k bedeuten Geschwindigkeitskoeffizienten. — $k_i\,[HO_2{}^-] = k_i\,K_1\frac{[H_2O_2]}{[H^+]} = \overline{k_i}\frac{[H_2O_2]}{[H^+]}$. — Reaktionslinie (4) wird seitens der Autoren im Laufe der Diskussion durch

$$k_4'; \quad Fe^{3+} + O_2{}^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2 \qquad (4')$$

ersetzt; $k_4'\,[O_2{}^-] = k_4'\,K_2\frac{[HO_2]}{[H^+]} = \overline{k_4}^*\,[HO_2] = \overline{k_4}\frac{[HO_2]}{[H^+]}$.

[8] Ich wähle die gleichen Bezeichnungen, wie sie in den Publikationen der Autoren enthalten sind.

[9] (i) ist von den Autoren zunächst mit H_2O_2, (4) mit HO_2 als Reaktionskomponente angeschrieben.

[10] Diese Kinetik gibt die experimentellen Daten jedenfalls bis zu weitgehendem Aufbrauch des sich katalytisch zersetzenden Wasserstoffsuperoxyds sehr befriedigend wieder; zu den Abweichungen von Monomolarität

Diesen beiden letzteren Reaktionen fügen nun die Autoren als mit geschwindigkeitbestimmend[11] die Reaktionslinien

$$k_2; \quad OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O \qquad (2)$$

$$\overline{k_4}^*; \quad Fe^{3+} + HO_2 \rightarrow O_2 + H^+ + Fe^{2+} \qquad (4)^7$$

$$k_1; \quad OH + Fe^{2+} \rightarrow OH^- + Fe^{3+} \qquad (1)$$

$$k_3; \quad HO_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO_2^- + Fe^{3+} \qquad (3)\ [= -(i)]$$

an und gelangen, „assuming steady state concentrations of ferrous ion, HO and HO_2", zu der Geschwindigkeitsbeziehung

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = 2\,k_0\,[Fe^{2+}]_S\,[H_2O_2],$$

wobei sich $[Fe^{2+}]_S$ aus den von den Autoren angenommenen Stationaritätsbedingungen berechnet[12].

---

in bezug auf H_2O_2, die jüngst *V. Sten Andersen* innerhalb der letzten Phasen der katalytischen Zersetzung gefunden hat [Acta chem. Scand. **2**, 1 (1948); siehe auch ebenda **4**, 914 (1950)], sei bemerkt, daß der von *Andersen* ermittelte Betrag der Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffsuperoxydkatalyse (l. c., Tabelle 1) mehr als sechsmal höher ist als der von anderen Autoren (*J. von Bertalan, van L. Bohnson* und *A. C. Robertson, E. J. Spitalsky* und *N. N. Petin, F. Haber* und *J. Weiß*), bezogen auf die gleiche Temperatur (25° C), erhaltene [siehe *E. Abel* (I), 458, Anm. 6]; es will mir nach wie vor scheinen [siehe *E. Abel* (II), 777, Anm. 5; ferner *W. G. Barb* und Mitarbeiter (B), 604], daß die Gegenwart von HNO_3 in dem von *Andersen* untersuchten System zur Vorsicht mahnt; es könnte etwa die Ferrostufe durch HNO_3 unter Reduktion zu HNO_2 oxydiert werden, wodurch leichthin Komplikationen entstehen können [siehe z. B. *E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 449 (1949)].

[11] Die Reaktionslinien (in der Bezeichnung der Autoren) (1) und (4) sind in dem von mir angegebenen Mechanismus natürlich gleichfalls enthalten, und dies gilt gewissermaßen auch für (3), doch tragen nach letzterem Mechanismus diese Schritte zur Geschwindigkeit nicht bei.

[12] In der Gleichung für $[Fe^{2+}]_S$ vernachlässigen die Autoren den $[Fe^{2+}]_S^3$-Term [(B), 593]; dies ist, wie man in Zusammenhalt mit dem $[Fe^{2+}]_S$-Term leicht findet, gleichbedeutend mit der (gewiß berechtigten) Annahme, daß das Gleichgewicht der Reaktion (*i*) weitgehend rechts gelegen ist; dann aber erweist sich die Angliederung von Reaktion (3) in obigem Schema wohl sicherlich als unberechtigt. — Dem Gesagten zufolge ergibt sich, daß die Brutto-Reaktionsrichtung der H_2O_2-Fe^{3+}-Umsetzung innerhalb des von den Autoren angegebenen Mechanismus, (B), 593, jene von (*i*) ist; innerhalb des angegebenen Schemas, (A), 475, ist die Richtung jedoch invers angeschrieben, als (3) [= — (*i*)]. Da Reaktionen bruttogemäß nicht gleichzeitig in entgegengesetzten Richtungen laufen können [siehe (II), 779], so müßte beim Übergang von den Konzentrationsverhältnissen, wie sie in (A) angenommen werden, zu den Konzentrationsverhältnissen, wie sie in (B) angenommen werden, die Fe^{3+}-H_2O_2-Umsetzung ihr Gleichgewicht

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftarrows HO_2 + H^+ + Fe^{2+}$$

Indessen, der von den Autoren angenommene „steady state" ist, da H_2O_2-abhängig, *keineswegs* ein solcher, der zu H_2O_2-Katalyse zu führen vermag, vielmehr kennzeichnet dieser lediglich ein *spezielles*, zu einem *bestimmten* Zeitpunkt — t_{extrem} — vorliegendes System, nämlich jenes System, das im Sinne des angenommenen Mechanismus zum Zeitpunkt des Überganges von Fe^{2+} (Fe^{3+}) → Fe^{3+} (Fe^{2+}) zu Fe^{3+} (Fe^{2+}) → → Fe^{2+} (Fe^{3+}) vorläge[13]: hierbei durchschreitet (Fe^{2+}) bzw. (Fe^{3+}) notwendig ein Extrem, und es ist zu diesem Zeitpunkte, *und zwar ausschließlich zu diesem Zeitpunkte*:

$$\left\{\pm \frac{d(Fe^{3+})}{dt} = \mp \frac{d(Fe^{2+})}{dt}\right\}_{t = t\ extr.;\ (Fe^{3+}) = (Fe^{3+})_{extr.};\ (Fe^{2+}) = (Fe^{2+})_{extr.}} = 0$$

$$\left\{-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = 2\frac{d(O_2)}{dt} = 2\,k_0\,[Fe^{2+}]\,[H_2O_2]\right\}_{extr.}.$$

Im *sonstigen* — *gesamten* — Reaktionsbereich aber gelten ganz andere Beziehungen als jene es sind, die sich aus diesem momentanen „steady state" berechnen und von den Autoren irrtümlicherweise für den gesamten Reaktionsbereich herangezogen werden. Ein über die Reaktionslinien (0), (1), (2), (3), (4), (i) laufender Mechanismus führt vielmehr zu den Beziehungen:

$$+\frac{d(Fe^{3+})}{dt} = 2\left\{\varkappa_0\left[\frac{\varkappa_1}{\varkappa_1+\varkappa_2} + \frac{\varkappa_2\,\varkappa_3}{(\varkappa_1+\varkappa_2)\,(\varkappa_3+\bar{\varkappa}_4)}\right] - \frac{\bar{\varkappa}_i\,\bar{\varkappa}_4}{\varkappa_3+\bar{\varkappa}_4}\right\}$$

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = \varkappa_0\left[1 + \frac{\varkappa_2\,\bar{\varkappa}_4}{(\varkappa_1+\varkappa_2)\,(\varkappa_3+\bar{\varkappa}_4)}\right] + \frac{\bar{\varkappa}_i\,\bar{\varkappa}_4}{\varkappa_3+\bar{\varkappa}_4}$$

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \bar{\varkappa}_4\left[\frac{\bar{\varkappa}_i}{\varkappa_3+\varkappa_4} + \frac{\varkappa_0\,\varkappa_2}{(\varkappa_1+\varkappa_2)\,(\varkappa_3+\bar{\varkappa}_4)}\right],$$

wo

$$\varkappa_0 = k_0\,[Fe^{2+}]\,[H_2O_2], \qquad \varkappa_1 = k_1\,[Fe^{2+}]$$

$$\varkappa_2 = k_2\,[H_2O_2], \qquad \varkappa_3 = k_3\,[Fe^{2+}]$$

$$\bar{\varkappa}_4 = \bar{k}_4\,\frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]}, \qquad \bar{\varkappa}_i = \bar{k}_i\,\frac{[Fe^{3+}]\,[H_2O_2]}{[H^+]}.$$

Diese Beziehungen geben, entgegen den tatsächlichen Verhältnissen, nicht Raum für praktisch reine — andauernde — H_2O_2-Katalyse, sondern entsprechen H_2O_2-Umsetzungen, die — bei hinreichendem Vorhandensein von H_2O_2 — unter begleitender Sauerstoffentwicklung zu völligem

---

passiert haben, und noch dazu unter den Konzentrationsverhältnissen ad (A) so weit entfernt von ihrer Gleichgewichtslage verlaufen, daß daselbst [in (A)] die Gegenreaktion von (3) [= (i)] vernachlässigt werden darf; eine solche Annahme erscheint mir in hohem Grade unwahrscheinlich, ja als kaum diskutierbar.

[13] Dieser Zeitpunkt würde bei Gültigkeit des vorgeschlagenen Mechanismus in Gegensatz zu einem — im gebräuchlichen Sinne — tatsächlichen „steady state" in endlicher Zeit erreicht werden.

Aufbrauche einer der beiden Oxydationsstufen des Eisens führen würden. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß es gerade jene Reaktionslinie ist, die von den Autoren dem von mir angegebenen Mechanismus zugefügt wird — Reaktionslinie (2) —, die es *nicht* zu den beobachteten Erscheinungen kommen läßt[14].

Zusammenfassung.

Ein in kürzlich erschienenen Publikationen angenommener Mechanismus der Reaktionen von Ferro- und Ferriionen mit Wasserstoffsuperoxyd gibt, soweit ich sehe, die tatsächlichen Verhältnisse nicht wieder und ist daher nicht richtig. Wasserstoffsuperoxyd unterliegt vielmehr, wie ich seinerzeit ausführte, einer Ferro-Ferriionen-Katalyse, in die sich die genannten Reaktionen automatisch einstellen.

---

[14] Ein solches System würde zu dessen Beschreibung natürlich der Einführung *zweier* Variabeln bedürfen.

Die UV-Absorption von gelöstem Kohlenoxysulfid.

Zugleich eine Bemerkung über Unterschiede zwischen dem $\diagdown\!\!\diagup C{=}O$- und $\diagdown\!\!\diagup C{=}S$-Chromophor.

Von

E. Treiber und H. Koren.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Nov. 1951.)

In vorliegender Arbeit wurde die Absorption von Kohlenoxysulfid, gelöst in Heptan und Alkohol, untersucht. Im hier zugänglichen Bereich des Quarz-UV wurden gegen das kurzwellige Ende zu in der Heptanlösung zwei knapp nebeneinander liegende Maxima gefunden ($\nu_1' = 4460\,\text{mm}^{-1}$, $\nu_2' = 4780\,\text{mm}^{-1}$); der ganze übrige langwellige Bereich erwies sich als transparent. Diese Beobachtung steht einerseits in Übereinstimmung mit mehreren Gasmessungen, anderseits unterstreicht sie neuerdings die Tatsache, daß weder die CS-, noch die CO-Gruppe im $S{=}C{=}O$ in einer carbonyl- bzw. thiocarbonylartigen Bindung vorliegen kann. Die Thiocarbonylgruppe $\diagdown\!\!\diagup C{=}S$ z. B. absorbiert zweifellos im Gebiet des mittleren Quarz-UV und auch die Carbonylgruppe, wie sie im Aceton auftritt, absorbiert bereits bei etwa $3640\,\text{mm}^{-1}$. Dasselbe unterschiedliche spektrale Verhalten zeigen auch die durch eine elektrostatische Symmetrie ausgezeichneten linearen Moleküle CS_2 und CO_2.

Gelöstes COS liegt hinsichtlich seines Absorptionscharakters, verglichen mit flüssigem CS_2 und CO_2, quasi in der Mitte zwischen diesen, jedoch ist der Kurventyp offenbar keine unmittelbare Überlagerung der Absorption beider Analoga, was allerdings auch keineswegs erwartet werden darf. Unter Heranziehung des bisher bekannten und interpretierten Materials über die Absorption von gasförmigem CO_2, COS

und CS_2 kann man aber doch auf sehr enge Beziehungen bzw. Zusammenhänge zwischen den drei Absorptionskurven schließen, so daß man schließlich den (qualitativen) Eindruck erhält, daß zwischen der Absorption der nichtcarbonylartigen Bindungssysteme C=O und C=S de facto kleinere Unterschiede bestehen[1] als zwischen der Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe, was offenbar auch im chemischen Verhalten zum Ausdruck kommt. Für die letztgenannten Gruppen dürfte wohl eine stärkere Unterschiedlichkeit im mesomeren Verhalten die größeren Divergenzen zwischen $\diagdown\!\!\diagup C{=}S$ und $\diagdown\!\!\diagup C{=}O$ bedingen.

Die Absorption der Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe.

Im Verlauf von spektrographischen Untersuchungen[1a] an einigen organischen Schwefelverbindungen, die für die Viskosefabrikation von Interesse sind, wurde — übereinstimmend mit Angaben verschiedener Autoren — die starke selektive Bande bei etwa $\nu' = 3315\ mm^{-1}$ der $\diagdown\!\!\diagup C{=}S$-Bindung zugeordnet, die offenbar stark chromophoren Charakter besitzt[2].

Auch die analoge Carbonylgruppe, wie sie uns in den Ketonen gegenübertritt, ist ein Chromophor ($\nu' \sim 3640\ mm^{-1}$), der im übrigen sehr eingehend und ausführlich studiert worden ist[3], ganz im Gegensatz zur Thiocarbonylgruppe, wo zweifellos geeignete Modellkörper vielfach fehlen, meist stärkste Geruchsbelästigungen beim Experiment auftreten usw.

Trotz des reichen Materials über die Carbonylgruppe, welches zur Erforschung von Struktur-, Tautomerie- und Mesomeriefragen mit bestem Erfolg verschiedentlich ausgenützt werden konnte, wird eine völlig befriedigende theoretische Deutung der Absorptionskurve trotz der Überlegungen von *Mulliken*, *Eastwood* und *Snow* als noch ausständig betrachtet[2, 3, 4, 5]. (Über die richtungsabhängige UV-Absorption des Carbonylchromophors vgl. *Fixl* und *Schauenstein*[5a]).

---

[1] *Anmerkung bei der Korrektur:* Vgl. auch *D. Z. Robinson*, J. chem. Physics **19**, 881 (1951).

[1a] *E. Treiber*, Mh. Chem. **82**, 53 (1951). — Vgl. auch *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, Melliand Textilber. **32**, 43 (1951).

[2] Vgl. *H. Mohler*, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung. Jena. 1943. — Ferner *P. Karrer*, Lehrbuch der organischen Chemie, 11. Aufl., S. 573. Stuttgart. 1950.

[3] *G. Scheibe* und *W. Frömel*, Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik von *A. Eucken* und *K. L. Wolf*, Bd. IX, Abtlg. 3/5. 1937. — *Th. Förster*, Farbe und Konstitution

Neben der Vermutung von *Scheibe* und *Linström*[4], daß die $\diagdown C{=}O \diagup$-Bande — die auch am verdünnten Gas als strukturlose breite Absorptionsstelle beobachtbar ist — unter Umständen einem Dissoziationsvorgang entspricht, ist wohl vor allem die Auffassung von *Scheibe* und *Frömel*[3], daß Banden geringer Intensität ($\varepsilon < 500$) und starker Beeinflußbarkeit *verbotene Übergänge* darstellen, hier in den Vordergrund der Diskussion zu stellen.

Bei der Zuordnung der Xanthogenatbanden[1] wurde, wie eingangs erwähnt, die intensive Absorption bei $\nu' \sim 3315$ mm^{-1} der Thiocarbonylgruppe zugeschrieben und eine langwellige schwache Vorbande bei ~ 2600 mm^{-1} einem verbotenen Übergang derselben (vgl. Abb. 1b, Kurve 7). Offenbar dieselbe Vorbande finden, wohl durch die π-Elektronen des Benzolringes ins Sichtbare verschoben, *Donle* und *Volkert*[6] am Dianisylthioketon und schließen aus dem Vergleich der Absorption und der Polari-

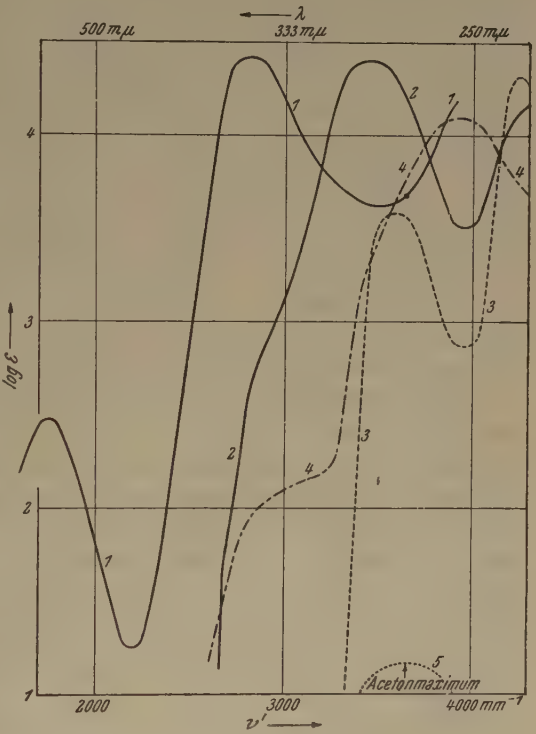


Abb. 1a.

Kurve 1 Dianisylthioketon
2 Dianisylketon
3 Dianisylmethan
4 Benzophenon
5 Aceton (homogen).
} in Propanol nach *Donle* und *Volkert*[6].

organischer Verbindungen vom Standpunkt der modernen physikalischen Theorie. Berlin. 1939.

[4] *G. Scheibe* und *C. F. Linström*, Z. physik. Chem., Abt. B **12**, 387 (1931). — Vgl. auch *C. Ellis* und *A. A. Wells*, The Chemical Action of Ultraviolet Rays. New York. 1941.

[5] *R. Cantarel*, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **16**, 327 (1949).

[5a] *J. O. Fixl* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **81**, 598 (1950); vgl. ferner: *G. Scheibe* und Mitarbeiter in: *Landolt-Börnstein*, Phys. chem. Tabellen, 6. A. Bd. 1/III, S. 307, Bln. 1951 und *E. J. Ambrose*, *A. Elliott* und *R. B. Temple*, Proc. Roy. Soc. (London) (A) **206**, 192 (1951).

[6] *H. L. Donle* und *G. Volkert*, Z. physik. Chem., Abt. B **8**, 60 (1930).

sation mit dem Dianisylketon auf Strukturunterschiede zwischen der C=S- und C=O-Gruppe (Abb. 1a).

Wir neigen jedoch weniger dazu, den Unterschied zwischen dem C=O- und dem C=S-Chromophor speziell im Auftreten der Vorbande selbst zu sehen, denn diese Bande dürfte wohl der oben erwähnten „C=S-Vorbande" entsprechen, die ihrerseits viele gemeinsame Züge mit der C=O-Bande bei 3640 mm^{-1} zeigt (Abb. 1b, Kurve *1*). Daß der verbotene „C=O-Übergang" bei $\sim 3640\ mm^{-1}$ dem verbotenen Übergang der C=S-Gruppe zwischen 2000 bis 3000 mm^{-1} und die zweiten Carbonylbande bei $\sim 5350\ mm^{-1}$ (*Ley* und *Arends*, *Mohler*) der Thiocarbonylabsorption bei $\sim 3350\ mm^{-1}$ entspricht, scheint ja naheliegend, nachdem auf beachtliche auftretende Rotverschiebungen beim Ersatz von =O durch =S auch *Price*[7] aufmerksam macht und ähnliche Verhältnisse ebenso für die noch zu besprechenden Absorptionen von CO_2, COS und CS_2 gelten (*Liefson*, *Mulliken*).

Mulliken[8] schreibt diese langwelligen Bandensysteme von Verbindungen, die den Chromophor C=S bzw. C=O enthalten, der Anregung der nichtgebundenen 2 *p*- bzw. 3 *p*-Elektronen des O- bzw. S-Atoms zu, welche annähernd in der Bindungssphäre der C=O bzw. C=S „orbitals" lokalisiert sind.

Auffälliger erscheint bereits das größere Ausmaß der Rotverschiebung im *Donles*chen Modellversuch neben einer Extinktionserhöhung und das deutliche diskrete Hervortreten dieser Vorbande im Dianisylthioketon. (Daß die Absorption des Benzolringes und die zweite Absorptionsbande der Thiocarbonylgruppe so uncharakteristisch verschmolzen erscheinen, ist auch beim Benzylxanthogenat gegenüber Äthylxanthogenat[9] und bei der p-Chlorbenzyltrithiokohlensäure gegenüber Äthyltrithiokohlensäure[10] beobachtbar.)

Wenn wir schließlich trotz des vorliegenden spärlichen Materials ebenfalls zur Auffassung neigen, daß zwischen der $\diagdown\!\!\diagup C{=}O$- und $\diagdown\!\!\diagup C{=}S$-Gruppe größere Unterschiede bestehen als zwischen CS_2, COS und CO_2, so gründen sich unsere Annahmen auf das unterschiedliche Verhalten der CS- gegenüber der CO-Gruppe in Säuren und Estern.

Während Fettsäuren und deren Ester (vgl. Abb. 1b, Kurve *2*) lediglich zwischen 4700 bis 5000 mm^{-1} ein Absorptionsband zeigen — welches *Ley* und *Arends* mit der CO-Gruppe in Beziehung setzen — und die

---

[7] *W. C. Price*, J. chem. Physics **3**, 256 (1935).
[8] *R. S. Mulliken*, J. chem. Physics **3**, 564 (1935).
[9] *K. Atsuki* und *T. Takata*, Cellulosechemie **19**, 114 (1941).
[10] *H. v. Halban*, *A. Mackert* und *W. Ott*, Z. Elektrochem. **29**, 445 (1923).

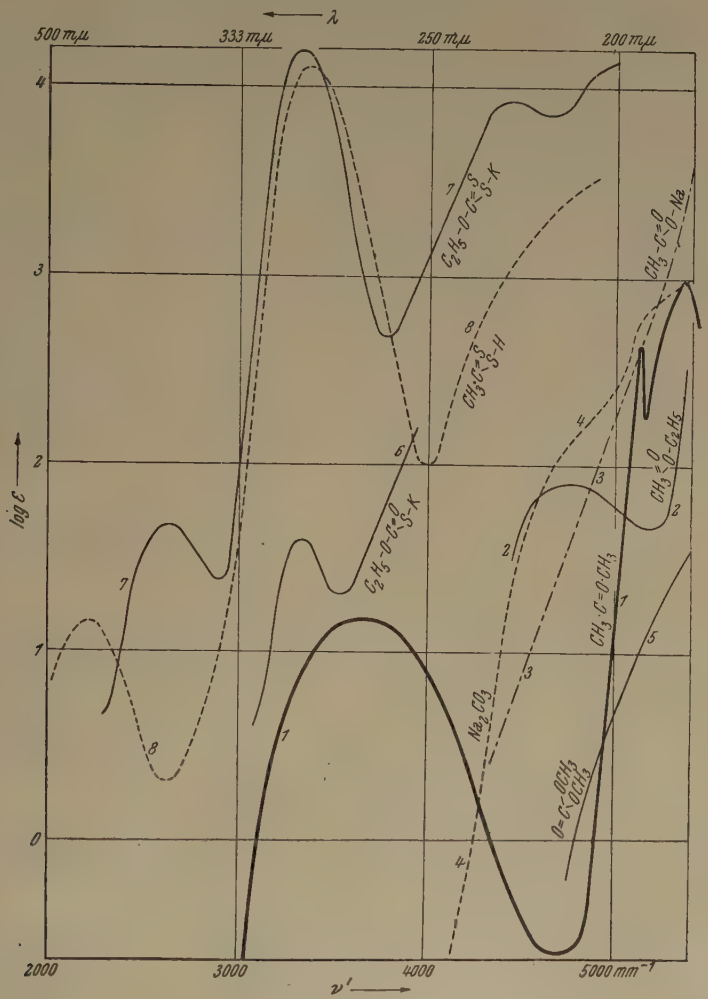


Abb. 1b.

Kurve *1* Aceton in Hexan nach *Mohler*[11] und *Ley* und *Wingchen*[11],
2 Essigsäureäthylester } nach *Ley* und *Arends*[12],
3 Natriumazetat }
4 Natriumkarbonat } nach *Ley* und *Arends*[13],
5 Kohlensäuredimethylester }
6 Thiolkohlensäure-O-äthylester } nach *Treiber*[1],
7 Kaliumäthylxanthogenat }
8 Dithioessigsäure nach *Hantzsch* und *Bucerius*[14].

[11] *H. Mohler*, Helv. chim. Acta **20**, 285 (1937). — *H. Ley* und *H. Wingchen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 501 (1934). — Vgl. auch: *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. 1, Teil III, S. 251; 6. Aufl., Berlin 1951.

[12] *H. Ley* und *B. Arends*, Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 234 (1929).

[13] *H. Ley* und *B. Arends*, Z. physik. Chem., Abt. B **17**, 177 (1932).

[14] *A. Hantzsch* und *W. Bucerius*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 793 (1926).

CO-Bande bei 3640 mm^{-1} vermissen lassen (*Lederer*[15] will an Fettsäuren in diesem Gebiet allerdings eine schwache Absorption gefunden haben), zeigt die Dithioessigsäure (Abb. 1b, Kurve *8*) deutlich die langwelligste C=S-Absorption. Auch der Übergang der Absorption des *Bender*schen Salzes (Abb. 1b, Kurve *6*) zum Kaliumxanthogenat unterstreicht bei einer Diskussion mit den Absorptionskurven *3*, *4* und *5* der gleichen Abbildung diese Unterschiede. (Die erste Bande des Thiolkohlensäure-O-methylesters kann mit der zweiten C=S-Bande identisch sein und ihr Entstehen einem mesomeren Zustand verdanken; unter den mesomeren Zuständen scheint die Konfiguration $C=\overline{S}$ die größere Häufigkeit bzw. Wahrscheinlichkeit zu besitzen als die Konfiguration $C=\overline{O}$. Vielleicht ist in dieser Bevorzugung — wohl basierend auf das Vorhandensein von 3 *s*- und 3 *p*-Elektronen im S an Stelle von 2 *s* und 2 *p* im O — der wesentliche Unterschied zwischen beiden Chromophoren begründet!)

Das Absorptionsspektrum von CO_2 und CS_2 im gasförmigen und flüssigen Zustand.

Die linearen Moleküle O=C=O, O=C=S und S=C=S zeigen nun erfahrungsgemäß ein völlig abweichendes Bild (wohl auf Grund der Unterschiede in der Elektronennatur der „bonding orbitals" bzw. der „closed shell configuration") in der Absorption. Beispielsweise ist das dipolmomentlose CO_2 mit einer stabilen Elektronenkonfiguration nach *Schumann*, *Liefson*, *Price* und *Simpson* u. a. praktisch transparent bis gegen 1700 Å (5800 mm^{-1}). Das Maximum eines nur bei niederem Druck aufgelösten schwächeren Bandensystems wird bei $\sim$ 1620 Å angegeben; erst ab 1170 Å macht sich eine intensive Absorption bemerkbar[16]. *Harig*, der als erster flüssiges CO_2 hinsichtlich der Absorption untersuchte[17], findet sehr schwache Maxima bei $\sim$ 4110 und 4420 mm^{-1}, die übrigens keineswegs überzeugend aus den Meßwerten hergeleitet werden. *Eisemann*[18] konnte dann auch zeigen, daß reinstes flüssiges CO_2 bis etwa 4650 mm^{-1} transparent ist. Die Rotverschiebung gegenüber dem Gas kann durch eine leichtere Durchbrechung der Übergangsverbote im flüssigen Zustand erklärt werden.

Im analog gebauten CS_2 — welches von uns nochmals neu in Heptan

---

[15] *E. L. Lederer*, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**, 237 (1930). — Vgl. auch *O. Hartleb*, Strahlentherap. **39**, 442 (1931).

[16] *W. C. Price* und *D. M. Simpson*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **165**, 272 (1938); **169**, 501 (1938).

[17] *G. Harig*, Physik. Z. **30**, 8 (1929).

[18] *B. J. Eisemann* und *L. Harris*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1782 (1932).

aufgenommen wurde[19] (Abbildung 2, Kurve *2*) — treten zwei charakteristische Banden, die auch im Gaszustand beobachtet werden, auf.

Nach *Mulliken*[20] wird die erste Absorptionsbande im CS_2-Dampf zwischen 2900 bis 3600 Å (Region der stärksten Absorption: 3080 bis 3200 mm^{-1} [21], die auch im gelösten Zustand übereinstimmend an dieser Stelle beobachtet wird) versuchsweise einem verbotenen, angeregten Elektronenzustand (möglicherweise der nicht gebundenen p-π-Elektronen) zugeordnet, der an Übergangswahrscheinlichkeit insofern gewinnt, als CS_2 in diesem Zustande der Anregung schwach gewinkelt sein soll (Dreiecksform), wodurch sich ein kleines Trägheitsmoment ergibt. (Die Abweichung wird zu $\leqq 10°$ diskutiert.) *Price* und *Simpson*[16] schließen sich dieser Auffassung an, da die langwelligste Bande ihren Berechnungen gemäß nicht mit Dissoziationsvorgängen zusammenhängen kann. Die Extinktionshöhe der Bande in Heptan sowie die starke Beeinflußbarkeit durch Lösungsmittel mit Dipol-

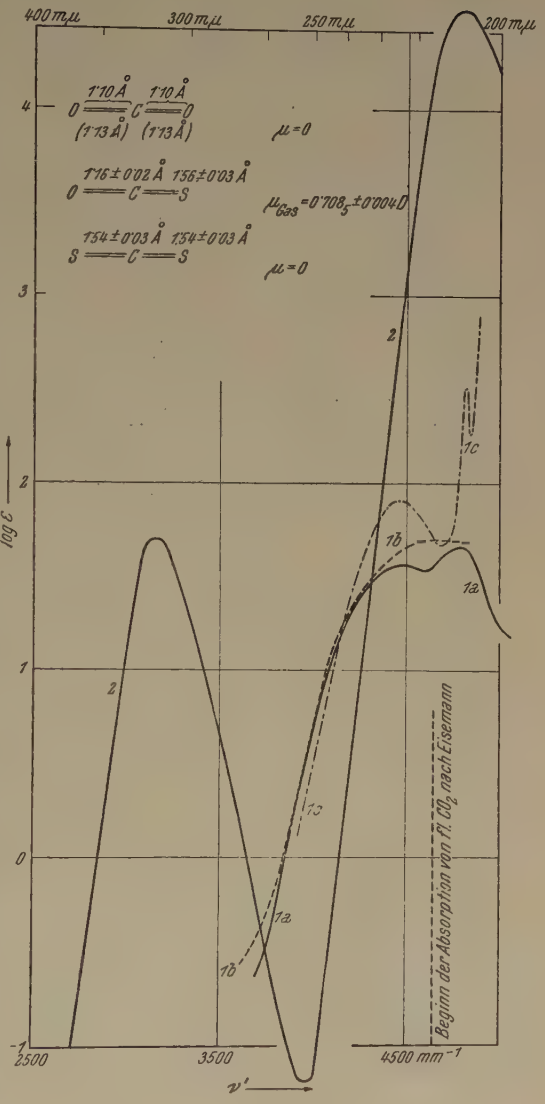


Abb. 2.
Kurve *1a* COS in Heptan,
1b COS in Alkohol,
1c COS, gasförmig, nach *Forbes* und *Cline*[26], auf ε umgerechnet,
2 CS_2 in Heptan.

[19] Vgl. *G. Bruhat* und *M. Pauthenier*, J. Physique Radium **6**, 36 (1925). — *W. Doran* und *A. E. Gillam*, J. Soc. chem. Ind. **47**, 259 (1928). — Ferner *R. Skrabal*, Diss. Univ. Graz (1934).

[20] *R. S. Mulliken*, J. chem. Physics **3**, 720 (1935).

[21] *P. Kusch* und *F. W. Loomis*, Physic. Rev. **55**, 850 (1939).

moment [z. B. Wasser; log ε sinkt auf $\sim 1{,}3$ (*Schwedler*) legt auch beim Lösungsspektrum denselben Schluß nahe. Die Bande selbst ist nach *Mulliken*[20] und *Liefson*[22] mit der ersten CO_2-Bande bei 1620 Å vergleichbar, während die zweite intensive und nicht verbotene CS_2-Bande (im Gaszustand bei 1800 bis 2200 Å mit dem Schwerpunkt bei $\nu' \sim 5070\,mm^{-1}$) der CO_2-Bande bei 1335 Å entspricht und in Beziehung mit der Ketonbande bei ~ 2000 Å stehen dürfte.

Der Unterschied zwischen dem CO- und CS-Chromophor ist somit auch in der „nichtkarbonylartigen Struktur" keineswegs sehr bedeutend; für diesen dürften ebenfalls im wesentlichen die *p*- und *s*-Elektronen der anders zu bewertenden Elektronenaußenschale bzw. die damit zusammenhängende Differenzierung im homöopolar-heteropolaren Charakter (z. B. ist CO_2 nach *Mulliken* zu $\sim 27\%$ heteropolar, nach einer neueren Untersuchung von *Mulligan*[23] $\sim 10\%$) bzw. in den Wahrscheinlichkeiten der einzelnen mesomeren Strukturen $[\overline{S}=C=\overline{S} \quad {}^{(-)}|\overline{S}-C=S|^{(+)}$ usw. (vgl. *L. Pauling*[24])] und in den Resonanzenergien[25] maßgebend sein.

Das Absorptionsspektrum von COS.

Das Absorptionsspektrum von COS, gelöst in Heptan bzw. Alkohol, ist in Abb. 2, Kurve *1a* bzw. *1b* wiedergegeben und deckt sich unter Berücksichtigung des Lösungsmitteleinflusses befriedigend mit Messungen von *Forbes* und *Cline*[26] (Abb. 2, Kurve *1c*) am Gas.

Nach dem oben Ausgeführten darf erwartet werden, daß COS in seinem Absorptionsverhalten zwischen dem CO_2 und CS_2 liegt; keineswegs aber kann sich die C=O-Bindung im Carbonylzustand befinden [vgl. *Pauling* und *Sherman* (zit. bei *Price* und *Simpson*[16])], was auch der Charakter des Lösungsspektrums verrät. Gewisse Differenzierungen sind jedoch schon aus der Tatsache zu erwarten, daß COS unsymmetrisch ist (Dipolmoment $\neq 0$) und gewisse, dem CS_2 und CO_2 entsprechende Übergänge demnach nicht verboten sind.

Lochte-Holtgreven und *Bawn* bzw. *Price* und *Simpson* fanden am Gas eine kontinuierliche Absorption zwischen 2400 bis 1600 Å, die sich nach letzteren bei niederem Druck in viele sehr diffuse Banden auflöst mit den Schwerpunkten zwischen 2380 bis 2150 Å, 2120 bis 2080 Å und 2050 bis 1860 Å. Im Lösungsspektrum (Heptan als Solvens) konnten wir in der Tat die entsprechenden ersten beiden Maxima in demselben Wellenlängenbereich wiederfinden. Das dritte, kurzwelligste, das bereits

[22] *S. W. Liefson*, Astrophysic. J. **63**, 73 (1926).
[23] *J. F. Mulligan*, J. chem. Physics **19**, 347 (1951).
[24] *L. Pauling*, The Nature of the Chemical Bond, 2. Aufl. New York. 1945.
[25] Resonanzenergien in kcal/Mol: $CO_2 = 33$, $CS_2 = 11$, $COS = 20$.
[26] *G. S. Forbes* und *J. E. Cline*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 151 (1939).

in der Eigenabsorption des Lösungsmittels liegt, scheint durch den Beginn eines ansteigenden Astes bzw. einer Inflexion angedeutet, dürfte jedoch im Extinktionskoeffizienten gegenüber den beiden vermessenen zurückbleiben. Möglicherweise entspricht die im vorliegenden Spektralbereich erfaßte Absorptionsbande des gelösten Kohlenoxysulfids (Abb. 2) der Superposition der langwelligsten Banden von CO_2 bzw. CS_2, und zwar in der Weise, daß das erste Maximum bei $\nu' = 4460\ mm^{-1}$ gewissermaßen der nicht rot verschobenen Absorption des CS-Chromophors im CS_2, das zweite Maximum bei $\nu' = 4780\ mm^{-1}$ der bathochrom verschobenen „CO-Bande" im CO_2 vergleichbar ist.

Experimentelles.

Reinstes COS wurde in bekannter Weise durch Vereinigung einer gekühlten Lösung von 290 ccm H_2SO_4 in 400 ccm H_2O und 50 ccm einer kaltgesättigten KCNS-Lösung und Erwärmen auf etwa 30° C hergestellt. Das Gas wurde anschließend durch konz. Kalilauge, schwefelsaure Kupfersulfatlösung, Heptan (bei zirka 0° C) und konz. Schwefelsäure gewaschen. Ferner wurde das Gas durch ein Rohr mit Aktivkohle geleitet, welches zum Teil auf — 15° C gekühlt wurde. Bei derselben Temperatur wurde auch das Einleiten in die Lösungsmittel vorgenommen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Ermittlung der schließlichen Gewichtszunahme, wobei die Einleitkapillare im verschlossenen Gefäß stets mitgewogen wurde. Schwefelkohlenstoff sowie die Lösungsmittel wurden nach bekannten Methoden gereinigt[27].

Die Aufnahmen selbst wurden an einem *Zeiß*schen Quarzspektrographen unter Verwendung von Ilford-Q 3-Platten nach der Vergleichsspektrenmethode (mit zentrisch rotierender *Pool*scher Sektorblende) hergestellt.

Zusammenfassung.

Anknüpfend an durchgeführte Absorptionsmessungen im Quarz-UV an Lösungen von COS und CS_2 — deren Absorptionskurven wiedergegeben werden — und älteren eigenen Arbeiten über Schwefelverbindungen werden einerseits die Unterschiede zwischen der chromophoren Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe, anderseits die Absorptionskurven der anders absorbierenden linearen Moleküle COS, CS_2 und CO_2 diskutiert, bei denen die C=S- bzw. C=O-Gruppe sich nicht im (Thio-) Carbonylzustand befindet.

Für die Ermöglichung der Messungen durch finanzielle Beihilfe im Rahmen anderweitiger Untersuchungen danken wir ergebenst der Zellwolle Lenzing A. G. sowie der Österr. Gesellschaft für Holzforschung. Nicht minder zu Dank für wertvolle Diskussion sind wir Herrn Prof. Dr. *M. Pestemer* (Leverkusen) verpflichtet, sowie Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* für die wohlwollende Förderung dieser Untersuchung.

[27] *M. Pestemer*, Angew. Chem. **63**, 118 (1951).

Inhomogene Acrylsäuremethylester-Polymerisate.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und A. Fally.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 24. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

Inhomogene, wachstumsfähige Polymerisate haben wir bei der Untersuchung der Styrol-Divinylbenzol-Mischpolymerisation erhalten und auch den Mechanismus ihrer Bildung in großen Zügen geklärt[1,2]. In diesem Zusammenhang schienen uns Beobachtungen an der Polymerisation des Acrylsäuremethylesters interessant, die schon 1936 gemacht wurden, daß nämlich auch bei der Polymerisation des *reinen* Acrylsäuremethylesters manchmal typische inhomogene Polymerisate auftreten. 1936 wurde diese Erscheinung nicht weiter verfolgt, da sich überhaupt die thermische Polymerisation des Acrylsäuremethylesters als sehr schlecht reproduzierbar erwies[3].

Nun konnten wir aber feststellen, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit eines polymerisationsanregenden (Peroxyd) und verzögernden (Chinon) Stoffes und bei weitgehendem Ausschluß von Sauerstoff, der ein sehr wirksamer Polymerisationsverzögerer ist, auch bei der Polymerisation des Acrylsäuremethylesters eine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden kann.

Wir führen zum Beleg aus einer größeren Versuchsreihe einige Zahlen an, die bei Gegenwart von 0,002 Mol Benzoylperoxyd und 0,002 Molen Benzochinon auf 1 Mol Acrylsäuremethylester bei 50° erhalten wurden:

Polymerisationsdauer Std.	Polymerisationsumsatz %	Grundviskosität der Polymerisate Lit/Gramm
4	3,6	0,096
6	6,4	0,081
7	6,8	0,085
11	12,0	0,095
24	28,6	—

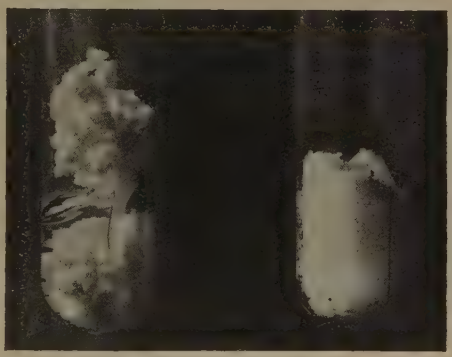
Dieser Umstand bewog uns, die Untersuchung der Bildung inhomogener Polymerisate bei Anregung mit Peroxyd aufzunehmen. Bei Gegenwart eines Verzögerers entstehen nur die normalen löslichen Produkte. Ohne

[1] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **78**, 293 (1948).

[2] *J. W. Breitenbach, H. Preußler* und *H. Karlinger*, M. Chem. **80**, 150 (1949).

[3] *J. W. Breitenbach* und *R. Raff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 107 (1936).

Chinonzusatz verlief die Polymerisation bei 50° noch zu rasch, um auf einfache Weise einen isothermen Reaktionsverlauf zu erhalten. Wir haben daher solche Versuche bei 20° ausgeführt. Hier mußte besonders auf sorgfältige Befreiung der Proben von Sauerstoff vor der Polymerisation geachtet werden. Bei den verschiedenen angewandten Peroxydkonzentrationen wurden am Anfang der Reaktion lösliche Polymerisate gebildet, während die Endprodukte unlöslich und begrenzt quellbar waren. Bei 80 und $20 \cdot 10^{-4}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Acrylsäuremethylester waren sie homogen, klar durchsichtig. Bei $5 \cdot 10^{-4}$ befand sich am Ende der Reaktion auf dem homogenen Polymerisat ein kleines weißes, undurchsichtiges inhomogenes Pünktchen, bei $1 \cdot 10^{-4}$ waren neben homogenen Anteilen ein großer Anteil inhomogenes Polymerisat vorhanden und bei $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ war der überwiegende Teil inhomogen.



1 2

Abb. 1. Acrylsäuremethylester-Polymerisate. Polymerisation bei 20°.
1. $1 \cdot 10^{-4}$ Mole Benzoylperoxyd auf 1 Mol Monomeres,
2. $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ Mole Benzoylperoxyd auf 1 Mol Monomeres.

Im Rahmen der beim Styrol-Divinylbenzol-System entwickelten Vorstellungen muß man wohl drei Erklärungsmöglichkeiten in Betracht ziehen: 1. Der Acrylsäuremethylester enthält als *Verunreinigung* eine *vernetzend* wirkende Verbindung. 2. Das C=C—C=O-System des Esters hat in einem geringen Ausmaß *selbst* die Fähigkeit als Vernetzer zu wirken. 3. Es werden hochmolekulare Polymerisate gebildet, daß durch die *Verschlingung der Ketten* ein genügend stabiles Gelgerüst erzeugt wird und *auch eine Fixierung wachsender Ketten* an das Gelgerüst durch bloße Verschlingung möglich ist.

Die unter 1 angeführte Erklärung scheint nach dem gegenwärtigen Stand unserer Versuche wenig wahrscheinlich zu sein. Es ist klar, daß die 3. Möglichkeit von besonderem Interesse ist; denn sie würde einerseits bedeuten, daß auch in anderen Fällen die Anlagerung wachsender Ketten, also die Wachstumsfähigkeit inhomogener Polymerisate, nicht durch die Zahl der am inhomogenen Polymerisat befindlichen Vinylgruppen begrenzt ist, und anderseits, daß die Bildung der inhomogenen Polymerisate nicht nur die Eigentümlichkeit ganz spezieller Systeme ist, sondern das viel allgemeinere Verhalten im Grenzfall der Bildung extrem hochmolekularer Polymerisate.

Über eine Bildungsweise von gelbem Arsen aus wäßriger Lösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik und K. Szlaczka.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

Bisher wurde gelbes Arsen ausschließlich durch rasches *Abkühlen* aus der *Gasphase* erhalten.

So hat *A. Bettendorff* 1867 bei der Sublimation von As im raschen H_2-Strom an den kältesten Stellen der Apparatur die hellgelbe Form erstmalig beobachtet und sie als neue Modifikation des As erkannt. Die Menge des „schwefelblumenähnlichen" Beschlages nahm allerdings infolge lichtkatalysierter Umwandlung in ein graues Pulver sehr rasch ab[1]. — Es ist zu verstehen, daß Zweifel an diesem Befund entstanden[2], zumal eine Arbeit von *A. Schuller* längere Zeit unbekannt blieb, der bei der Vakuumdestillation von As ein gelbes Sublimat erhalten und als erster auf die Ähnlichkeit mit farblosem P hingewiesen hatte[3]. — *G. Linck*[4] gelang es durch Kondensation in einem lichtgeschützten, gekühlten Rohr im CO_2-Strom kleinere Mengen von gelbem As herzustellen und als wesentliche Eigenschaften anzugeben: Rasche Umwandlung im Tageslicht (3 Min.); zunächst Rötlich- bis Violettfärbung der regulären, intensiv nach Knoblauch riechenden gelben Kristalle; besonders wirksam für die Umwandlung in die schwarze, metallisch glänzende undurchsichtige Form ist der kurzwellige Teil des Spektrums. Gelbes As ist in CS_2 gut löslich, weniger in Benzol; die Lösungen können ohne Zersetzung konzentriert werden, sind *wesentlich* lichtbeständiger als die trockene feste Substanz, scheiden aber nach längerem Stehen As in rotbraunen Flocken ab. — Etwas später veröffentlichten *H. Erdmann* und *M. Unruh*[5] eine Methode, nach der man gelbes As in viel größeren Mengen erhalten kann. Sie verdampfen As durch eine Al-Düse in gekühlten, lichtgeschützten CS_2. Durch Abkühlen auf — 80° C erhält man das gesamte gelöste As in gelber Form, da seine Löslichkeit in CS_2 bei dieser Temperatur praktisch Null ist (bei Zimmertemp. lösen sich zirka 8 g As/100 ml CS_2). Das Molekulargewicht in CS_2 wurde ebullioskopisch zu As_4 bestimmt. Die Angaben von *Linck* (siehe oben) wurden bestätigt. Die Lichtempfindlichkeit bleibt beim Abkühlen auf — 180° C erhalten. Bei völligem Lichtabschluß und — 70° C lassen sich gelbe As-Präparate einige Zeit unverändert aufbewahren. Metalle scheinen die Umwandlung zu katalysieren. — Zwei originelle Darstellungs-

---

[1] Liebigs Ann. Chem. **144**, 110 (1867).

[2] Unter anderem *J. W. Retgers*, Z. anorg. allg. Chem. **4**, 403ff. (1893), besonders S. 415, 420 und 433.

[3] Wiedem. Ann. **18**, 317 (1883); Mathem. naturw. Ber. aus Ungarn **6**, 94 (1889); siehe auch *J. W. Retgers*, Z. anorg. allg. Chem. **6**, 317 (1894).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 881 (1899).

[5] Z. anorg. allg. Chem. **32**, 437 (1902).

methoden stammen von *A. Stock* und *W. Siebert*[6, 7]. Nach der einen wird As im Hochvakuum verdampft und bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert (Prinzip des heiß-kalten Rohres). Es entsteht dabei nur die gelbe Form. Die Umwandlung erfolgt ohne Leuchterscheinung und bei plötzlichem Erwärmen unter starker Volumenkontraktion; belichtet man bei — 180° C, so wird die Substanz zunächst rotbraun. — Nach der zweiten Methode läßt man unter gekühltem CS_2 einen Lichtbogen zwischen As-Elektroden überspringen. — Etwas später geben *H. Erdmann* und *R. Reppert*[8] weitere Eigenschaften von gelbem As an: Die mit Hilfe der Schwebemethode gefundene Dichte beträgt 2,03 (gegenüber 5,7 für krist. As). Gelbes As ist Nichtleiter der Elektrizität. Durch Zusammenpressen der gelben Masse wird die Umwandlungsgeschwindigkeit stark beschleunigt. Halbstündige Ra-Bestrahlung bewirkt bei — 100° C keine Umwandlung. Lösungen in CS_2 zeigen starkes Reduktionsvermögen gegenüber Metallsalzlösungen; so wird beim Schütteln mit $AgNO_3$-Lösung Ag niedergeschlagen.

In der Folgezeit erschienen wenig weitere Arbeiten. Nach einer kürzlich publizierten Mitteilung von *G. Wagner*[9] lassen sich durch Ultraschall gelbes As unter Dekrepitieren in graues As und seine Lösungen in CS_2 unter schwacher Lumineszenz in eine graue Trübe verwandeln.

Im folgenden wollen wir Beobachtungen beschreiben, auf Grund deren *gelbes As auch aus wäßriger Lösung* zu entstehen scheint.

Vor kurzem hat der eine von uns (*S.*) bei der Reduktion von Natriumthioarsenatlösungen mit Na-Amalgam[10] die Beobachtung gemacht, daß bei Konzentrationen $> 5 \cdot 10^{-2}$ m ein zunächst *zitronengelber* Niederschlag anfällt, der sich rasch über orange nach dunkelrotbraun verfärbt. Bei Konzentrationen $< 10^{-2}$ m erhält man dagegen primär ein zitronengelbes *Sol*, das bald orange wird, dann sich trübt und orange- bis braungefärbte Flocken abscheidet, die nach Filtration violettbraun erscheinen. Um gelbes As_2S_3 konnte es sich nicht handeln, da erstens die Lösungen von vorneherein ein pH von 8,5 (Glykokoll-NaOH-Puffer) hatten und durchaus stabil waren, zweitens ihr pH infolge Selbstzersetzung des Amalgams weiter zunimmt, da drittens im vorhin erwähnten Niederschlag *kein Schwefel gefunden* werden konnte und viertens einmal (z. B. durch CO_2) gefälltes As_2S_3 keine Farbveränderungen zeigt.

Somit war das Auftreten von gelbem As sehr wahrscheinlich. Flüssige oder feste Arsenwasserstoffe kommen unter unseren Versuchsbedingungen kaum in Frage, da schon AsH_3 in alkalischer Lösung Tendenz zum Zerfall zeigt, was sich experimentell beweisen läßt und überdies thermodynamisch wahrscheinlich ist. Außerdem dürften sich feste oder flüssige Arsenwasserstoffe in CS_2 nicht lösen (siehe unten). Schwieriger gestaltete

---

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4572 (1904).
[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 966 (1905).
[8] Liebigs Ann. Chem. **361**, 1 (1908).
[9] Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österr. **3**, 63 (1949).
[10] Die Reduktionsergebnisse im einzelnen werden in Kürze in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

sich der Nachweis; hauptsächlich deshalb, weil nur kleine Konzentrationen den Effekt unverdeckt zeigten, die Menge an gelbem As aber wieder nur einen Bruchteil der Gesamt-As-Menge beträgt. Es wurde zunächst festgestellt, daß die Thioarsenatlösung, mit frisch destilliertem CS_2 geschüttelt, keine durch CS_2 extrahierbaren Bestandteile enthielt; damit war gleichzeitig bewiesen, daß sich in dem — außerdem durch Analyse getesteten — Salz praktisch kein freier Schwefel befand. Weiters konnte festgestellt werden, daß CS_2 mit Na-Amalgam reagiert.

Bei den folgenden Versuchen, die bei schwacher künstlicher Beleuchtung bzw. im Dunkeln ausgeführt wurden, wurde die Gelbfärbung in einem Scheidetrichter durch Zusammenmischen von Thioarsenatlösung mit Na-Amalgam entwickelt, das Amalgam abgelassen, dann erst *frisch destillierter* CS_2 zugegeben, geschüttelt, die beiden Phasen getrennt (an der Grenzfläche scheiden sich braune Flocken ab), die CS_2-Lösung über $CaCl_2$ getrocknet, filtriert, im Wasserstrahlvakuum eingeengt und die klare Lösung auf einem Objektträger eingedampft. Beim Verdampfen der letzten Anteile von CS_2 erscheint vom Rand her eine *hellgelbe* Rückstandschicht, die — je nach den Lichtverhältnissen langsamer oder schneller — *rotbraun*, dann *violett* und schließlich *grau* wird. Bedeckt man eine solche eben trockene Schicht *sofort* wieder mit frisch destilliertem CS_2 (mit dem gleichzeitig stets Blindproben gemacht wurden), so lösen sich offenbar feinste Teilchen, denn beim Abdampfen erhält man neuerlich einen gelben Anflug, der mit der Zeit wieder dunkler wird. Aus CS_2 kristallisiert somit nur die gelbe Form. *Ältere* oder *erhitzte* Präparate werden in der Aufsicht grauschwarz, bleiben aber in der Durchsicht rotbraun und lösen sich *nicht* mehr in CS_2. Knoblauchgeruch konnte *nur* bei Verwendung von unreinem CS_2 wahrgenommen werden; es ist aber auch möglich, daß die von uns erhaltenen Mengen gelben As zu gering sind, um den früher[4, 5] erwähnten Eigengeruch zu zeigen. Die Versuche wurden mit wäßrigen Lösungen mehrerer verschieden hergestellter $Na_3AsS_4 \cdot 8\ H_2O$-Präparate wiederholt und waren durchaus reproduzierbar.

Das von uns beobachtete intermediäre Auftreten von gelbem Arsen bei der Reduktion von Natriumthioarsenatlösungen mit Na-Amalgam braucht kein Einzelfall zu sein[11]; wir werden prüfen, ob es unter geeigneten Bedingungen auch bei anderen Reduktionen As-haltiger Lösungen gelingt, gelbes Arsen als erste auftretende Form des Elementes zu fassen.

[11] Vgl. die Vermutung von *V. Kohlschütter*, Liebigs Ann. Chem. **400**, 298 (1913).

Isolierung von Tomatidin aus den Blättern von Kulturtomaten.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Galinovsky und A. Wagner.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Okt. 1951.)

Im Jahre 1948 berichtete eine amerikanische Forschergruppe[1] erstmalig über ein Alkaloidglykosid von fungizider Wirksamkeit, das aus den Blättern einer kleinfrüchtigen südamerikanischen Tomate isoliert worden war. Man gab dieser Substanz den Namen Tomatin; dieses liefert bei der Hydrolyse das Aglykon Tomatidin sowie 2 Mol. Glucose, 1 Mol. Galaktose und 1 Mol. Xylose. Fast zur gleichen Zeit erschien eine Notiz von *R. Kuhn* und *I. Löw*[2], in der gleichfalls ein Alkaloidglykosid aus einer kleinfrüchtigen Tomatenpflanze beschrieben wird. Später wurde diese Pflanze als *Lycopersicum esculentum var. pruniforme* bestimmt[3]; es handelte sich dabei um eine „Halbkulturform". Das daraus sowie aus weiteren fünf südamerikanischen Wildtomaten[3] erhaltene Alkaloidglykosid wurde als Tomatin erkannt. Für das Aglykon Tomatidin, das ein Steroidalkaloid mit sekundärem N-Atom[4] vorstellt, wurde die Molekularformel $C_{27}H_{45}O_2N$ ermittelt[5]. Vor ganz kurzer Zeit wurde Tomatidin in geringer Menge auch aus den Wurzeln von *Rutgers*tomaten isoliert[6].

Auf Grund älterer Untersuchungen[7] findet sich in manchen einschlägigen Lehrbüchern und Werken die Angabe, daß in Tomaten — es kann sich dabei wohl nur um die Kulturformen handeln — Solanin bzw. Solanidin ($C_{27}H_{43}ON$) vorkommt[8]. Das Vorkommen von Solanidin in Kulturtomaten schien uns nach den neuen Ergebnissen über das Vor-

[1] *S. P. Doolittle* und *Th. D. Fontaine*, Chem. Engng. News **26**, 2440 (1948). — *Th. D. Fontaine, G. W. Irving* jr., *R. Ma, J. B. Poole* und *S. P. Doolittle*, Arch. Biochem. **18**, 467 (1948).

[2] Chem. Ber. **81**, 552 (1948).

[3] *R. Kuhn, I. Löw* und *A. Gauhe*, Chem. Ber. **83**, 448 (1950).

[4] *Th. D. Fontaine, J. S. Ard* und *R. M. Ma*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 878 (1951).

[5] *Y. Sato, A. Katz* und *E. Mosettig*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 880 (1951).

[6] *N. G. Brink* und *K. Folkers*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4018 (1951).

[7] Soweit wir sehen konnten, handelt es sich dabei hauptsächlich um Arbeiten botanischer Natur.

[8] Vgl. z. B. *Th. A. Henry*, The Plant Alkaloids, 4th. ed., S. 661. London: J. & A. Churchill Ltd. 1949. — *L. F. Fieser* und *M. Fieser*, Natural Products related to Phenanthrene, 3rd. ed., S. 597. New York: Reinhold publ. corp. 1949. — *C. Wehmer*, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. II, S. 1099. Jena: Verlag G. Fischer. 1931. — *G. Klein*, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, Teil 1, S. 681, 745, 789. Wien: Springer-Verlag. 1933.

kommen von Tomatidin in Wildtomaten unwahrscheinlich und überprüfungsbedürftig. Zur Klärung der Frage haben wir nun die Blätter verschiedener Sorten von Kulturtomaten auf ihren Gehalt an Tomatidin bzw. Solanidin untersucht. Aus den trockenen Blättern einiger Tomatensorten erhielten wir durch Extraktion mit Essigsäure und Fällung mit Ammoniak nach dem von *R. Kuhn* und *I. Löw*[9] bei der Darstellung des Demissins angewandten Verfahren das rohe Glykosid. Dieses gab bei der Hydrolyse mit Salzsäure ein in Wasser schwerlösliches Hydrochlorid, das in methanolischer Lösung mit Ammoniak in eine Verbindung übergeführt wurde, die nach weiterem Umlösen und Sublimation im Hochvak. bei 210° schmolz und nach der Analyse die Formel $C_{27}H_{45}O_2N$ besaß. Das erhaltene Alkaloid ist darnach von Solanidin verschieden und stellt nach allen untersuchten Eigenschaften Tomatidin vor. Es ist auch anzunehmen, daß das in den Kulturtomaten vorkommende Glykosid selbst, das wir vorerst nicht näher untersucht haben, mit Tomatin identisch ist. Wie die nachstehende Tabelle 1 zeigt, konnten wir gerade aus einigen hierzulande viel gepflanzten Tomatensorten beträchtliche Mengen Tomatidin erhalten, während sich in anderen Sorten keine nennenswerten Mengen des Steroidalkaloids vorfanden.

Tabelle 1.

Sorte	Pflückungstag	g Trockengewicht	g Tomatidinhydrochlorid[10]	g Tomatidin	% Tomatidin (v. Trockengewicht)
Bonner Beste	1. 7. 1951	39,3	0,262	0,240	0,61
Rheinlandsruhm	20. 7. 1951	28,4	0,091	0,084	0,30
Steirischer Stamm	27. 8. 1951	65,6	—	—	—
Wiener Stamm Lindegg	27. 8. 1951	35,7	—	—	—
Westlandia	27. 8. 1951	52,3	—	—	—
Fleischtomate	27. 8. 1951	38,0	—	—	—
Lukullus	17. 9. 1951	56,7	0,113	0,104	0,18
Traubentomate	21. 9. 1951	84,1	0,367	0,337	0,41
Bonner Beste	15. 10. 1951	142,7	0,313	0,287	0,21

Der Fa. Sanabo, Wien, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Die von den Stengeln befreiten Tomatenblätter wurden bei Zimmertemp. an der Luft trocknen gelassen und daraus das Aglykon-hydrochlorid in der von *R. Kuhn* und *I. Löw*[2, 9] angegebenen Weise dargestellt. Das rohe,

[9] Chem. Ber. **80**, 406 (1947).

[10] Die Zahlenangaben beziehen sich auf die Menge des getrockneten rohen Hydrochlorids, wobei berücksichtigt wurde, daß in 1 ml n HCl 0,17 mg Tomatidin-hydrochlorid gelöst bleiben.

schwach gefärbte Hydrochlorid wurde bei 0,01 Torr und 100° getrocknet und gewogen.

Tomatidin. Das Hydrochlorid wurde in Methanol mit Tierkohle gekocht und das fast farblose Filtrat mit konz. Ammoniak versetzt. Nach dem Einengen schied sich das Tomatidin in feinen Nadeln aus. Nach Sublimation im Hochvak. (180 bis 190° Luftbadtemp.) und 2maligem Umlösen aus 80%igem Methanol schmolz es im Vak.-Röhrchen bei 210° (korr.). Mit Solanidin wurde eine starke Erniedrigung des Schmp. beobachtet.

$C_{27}H_{45}O_2N$. Ber. C 78,02, H 10,91. Gef. C 78,04, H 10,98.

Hydrochlorid. Reines Tomatidin wurde in Methanol mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Hydrochlorid schmolz im *Kofler*-Apparat bei 290°.

$C_{27}H_{45}O_2N \cdot HCl$. Ber. C 71,73, H 10,26. Gef. C 71,42, H 10,14.

Pikrat. Das bisher noch unbekannte Pikrat wurde in alkohol. Lösung dargestellt und aus 80%igem Alkohol umgelöst. Vak.-Schmp. 131 bis 133°.

$C_{27}H_{45}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 8,69. Gef. N 8,43.

Diacetyl-tomatidin. Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von *Kuhn* und Mitarb.[3] hergestellt. Schmp. 192 bis 193°.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Synthese des rac. C-Noremetins.

Kurze Mitteilung.

Von

M. Pailer und **H. Strohmayer.**

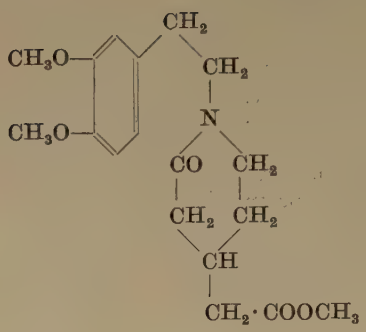
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 19. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

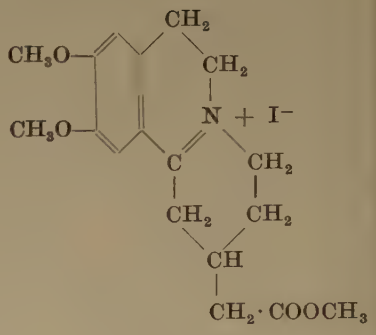
Die Konstitution des Emetins wurde in letzter Zeit auf Grund verschiedener Arbeiten[1] entsprechend der Formel (Va) geklärt. Die Synthese einer Verbindung, die sich durch das Fehlen einer C_2H_5-Gruppe vom Emetin unterscheidet (Vb) und die wir als C-Noremetin bezeichnen, war aus verschiedenen Gründen interessant und erstrebenswert. Die Darstellung der rac. Base ist von uns auf folgendem Wege durchgeführt worden:

Als Ausgangsmaterial wurde die (γ-Phenoxy-propyl)-malonsäure ver-

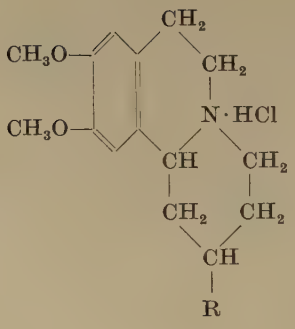
[1] *M. Pailer* und *K. Porschinski*, Mh. Chem. **80**, 94 (1949); *A. R. Battersby* und *H. T. Openshaw*, Exper. **5**, 398 (1949); J. chem. Soc. London **1949**, 3207; Exper. **6**, 387 (1950).



I

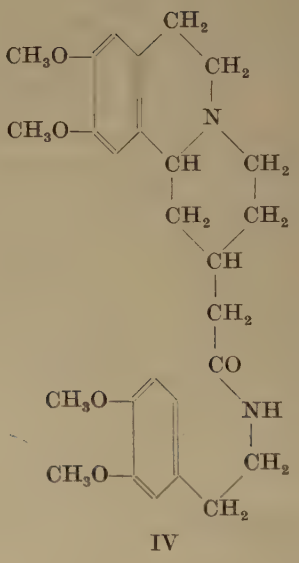


II



III

a) R = $-CH_2 \cdot COOCH_3$
b) R = $-CH_2 \cdot COOH$
c) R = $-CH_2 \cdot COCl$

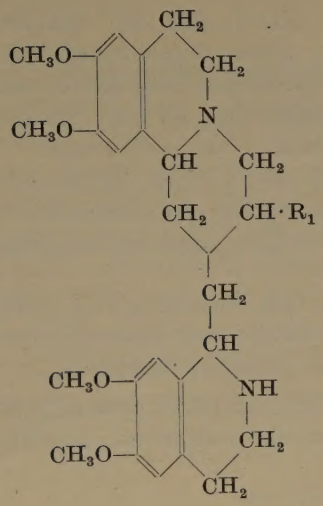


IV

wendet[2]. Diese Säure ließ sich in abs. ätherischer Lösung mit Brom bei Bestrahlung mit UV.-Licht zur (γ-Phenoxy-propyl)-brommalonsäure bromieren. Beim Erhitzen auf 150 bis 160° spaltete diese leicht CO_2 ab und ergab die α-Brom-δ-phenoxy-valeriansäure. Der Äthylester[3] (Schmp. 40 bis 41°) dieser Säure ließ sich in der üblichen Weise durch Veresterung mit Äthanol und Schwefelsäure herstellen. Beim Erhitzen des Bromesters mit Diäthylanilin auf 190 bis 200° spaltete sich HBr ab und es entstand so der δ-Phenoxy-α,β-pentensäureäthylester. Durch

[2] *S. Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 416 (1892); *L. C. Cheney* und *J. R. Piening*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2213 (1945).

[3] Für diese, sowie für die weiteren Verbindungen liegen eindeutige Analysen vor.



a) $R_1 = -C_2H_5$
b) $R_1 = H$

V

Michael-Kondensation dieses ungesättigten Esters mit Malonester wurde nun der α-Carbäthoxy-β-(β-phenoxy-äthyl)-glutarsäure-diäthylester hergestellt. Die durch Verseifen des Tricarbonsäureesters gewonnene Tricarbonsäure lieferte beim Erhitzen unter Decarboxylierung die β-(β-Phenoxy-äthyl)-glutarsäure, die sich besonders vorteilhaft über ihr Anhydrid reinigen ließ. Diese Säure ging bei mehrstündigem Kochen mit 48%iger HBr unter Abspaltung von Phenol in die β-(β-Brom-äthyl)-glutarsäure über, die wieder über das Anhydrid gereinigt wurde (Anhydrid, Schmp. 64 bis 65°). Zur Bestätigung der Konstitution dieser β-(β-Brom-äthyl)-glutarsäure wurde sie mit Zink und Salzsäure reduziert, wobei die β-Äthylglutarsäure erhalten wurde. Durch Kochen mit Methanol und anschließende Umsetzung mit Diazomethan wurde aus dem Bromsäureanhydrid der β-(β-Bromäthyl)-glutarsäuredimethylester dargestellt. Nun erfolgte Kondensation des Esters mit Homoveratrylamin durch längeres Kochen in abs. Äther. Erhitzen der freien Base dieses Kondensationsproduktes auf 190 bis 200° ergab dann unter Alkoholabspaltung den entsprechenden Lactamester (I). Dieser wurde durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in absolutem Toluol ringgeschlossen und das so erhaltene quartäre Salz durch Fällung als quartäres Jodid (II) isoliert und gereinigt [Jodid, Schmp. 218 bis 220° (Zers.)]. Durch Schütteln dieses Jodids mit frisch gefälltem Silberchlorid wurde das Chlorid wieder rückgebildet und mit Pt und Wasserstoff in wäßriger Lösung zur Verbindung (IIIa) hydriert. Durch Kochen mit verd. Salzsäure wurde der Ester (IIIa) zur Säure (IIIb) verseift. Die Behandlung dieses Hydrochlorids (IIIb) mit $SOCl_2$ in $CHCl_3$ ergab das Hydrochlorid des ent-

sprechenden Säurechlorids (IIIc), das mit Homoveratrylamin das Amid (IV) bildete. Daraus wurde durch neuerlichen Ringschluß mit Phosphoroxychlorid das entsprechende Dehydro-C-noremetin dargestellt. Die Hydrierung dieser Substanz mit Pt und Wasserstoff in 50%iger Essigsäure führte schließlich zum rac. C-Noremetin (Vb) ($C_{27}H_{36}O_4N_2$ ber. C 71,64, H 8,03, N 6,19; gef. C 71,50, H 8,08, N 5,99). Dieses ließ sich im Hochvakuum bei 250 bis 260° destillieren und wurde nach dieser mehrmals durchgeführten Reinigung als hellgelbe, glasig erstarrte Masse erhalten.

Über die in dieser vorläufigen Mitteilung kurz referierten Ergebnisse sowie über weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet wird demnächst in einer ausführlichen Arbeit berichtet werden.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Kohl, W. und **A. Klemenc.** Glimmlichtelektrolyse XIX 1041

Wacek, A. und **J. Hlava.** Vergleichende Untersuchungen an den mit Wasser fällbaren Anteilen von Organosolvligninen der europäischen Fichte 1046

Castelliz, L. Eine ferromagnetische Phase im System Nickel—Mangan—Antimon 1059

Nowotny, H., E. Bauer und **A. Stempfl.** Ein Beitrag zum System Palladium—Zink 1086

Benda, L., A. Locker und **E. Rissel.** Die Wirkung von Allylverbindungen in vitro auf die Gewebsatmung 1094

Abel, E. Über die Reaktionen von Ferro- und Ferriionen mit Wasserstoffsuperoxyd 1104

Treiber, E. und **H. Koren.** Die UV-Absorption von gelöstem Kohlenoxysulfid. Zugleich eine Bemerkung über die Unterschiede zwischen dem $\diagdown C{=}O$- und $\diagdown C{=}S$-Chromophor 1109

Breitenbach, J. W. und **A. Fally.** Inhomogene Acrylsäuremethylester-Polymerisate. (Kurze Mitt.) 1118

Konopik, N. und **K. Szlaczka.** Über eine Bildungsweise von gelbem Arsen aus wäßriger Lösung. (Kurze Mitt.) 1120

Galinovsky, F. und **A. Wagner.** Isolierung von Tomatidin aus den Blättern von Kulturtomaten. (Kurze Mitt.) 1123

Pailer, M. und **H. Strohmayer.** Synthese des rac. C-Noremetins. (Kurze Mitt.) 1125

R 2 8 1 9 6

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:
Professor Karl Myrbäck, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:
Fil. lic. Håkan Winberg, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 8.50 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

W. A. van Dorp, A. P. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans

Herausgegeben von der Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, 's Gravenhage.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jeden Monats), außer im August und September, in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, Sarphatikade 12, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos. Büro der Redaktion: Lange Voorhout 5, 's Gravenhage.

Printed in Austria